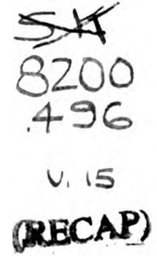
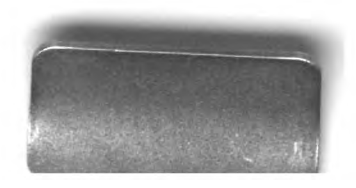

Princeton University Library
32101 049863556






VET TES TAM EN
NOV TAM TVM
Dei
Sub Numine
Viget









Ra

S. A. A
(Braun
(Leider

Jahrbuch
der
Radioaktivität und Elektronik

Unter Mitarbeit

von

S. A. Arrhenius (Stockholm), **J. Elster** und **H. Geitel** (Wolfenbüttel), **F. Giesel** (Braunschweig), **K. Hofmann** (Berlin), **P. Lenard** (Heidelberg), **H. A. Lorentz** (Leiden), **W. Marckwald** (Berlin), **E. Warburg** (Berlin), **W. Wien** (Würzburg)

herausgegeben

von

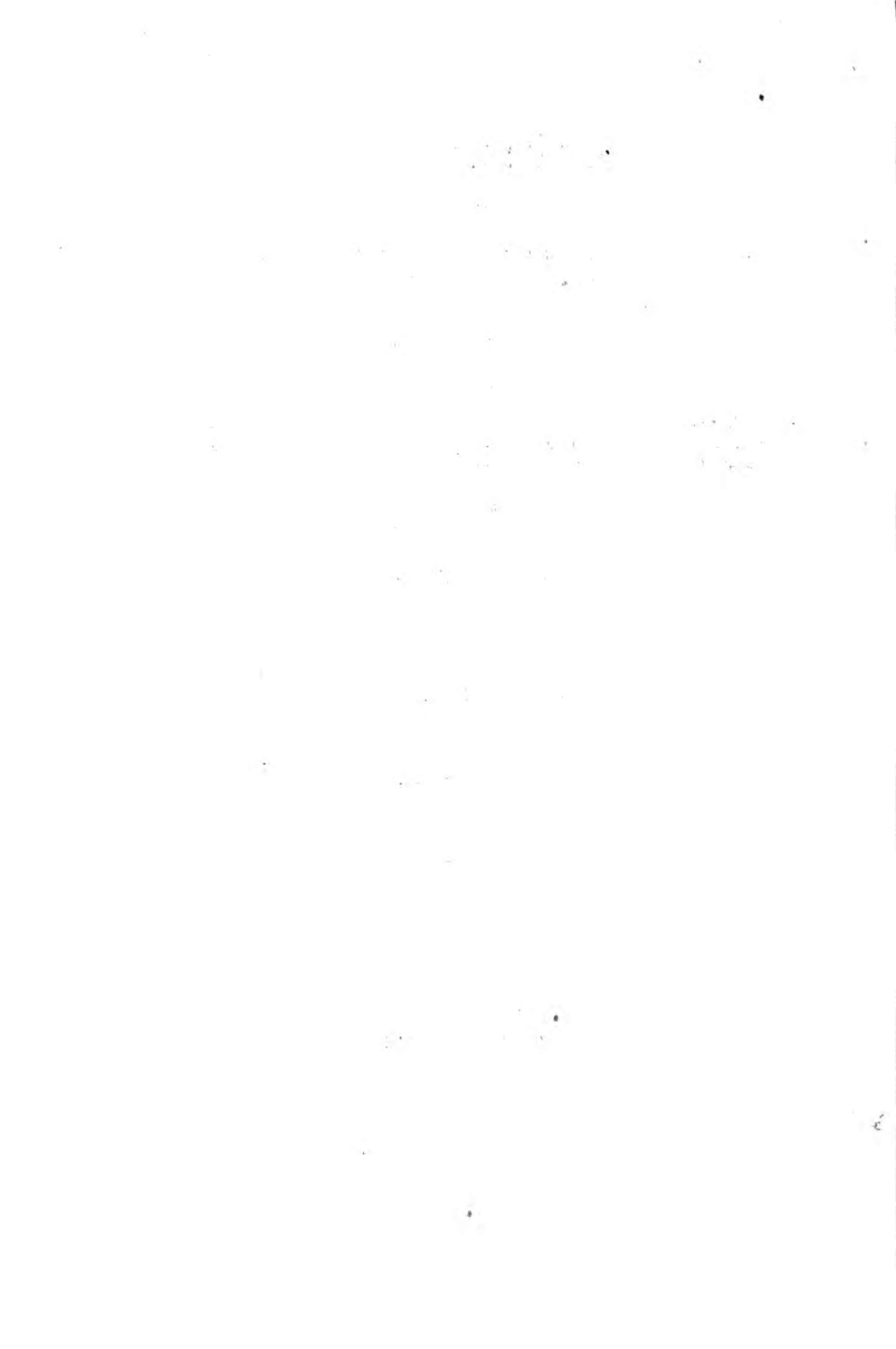
Johannes Stark
in Greifswald.

Fünfzehnter Band

1918

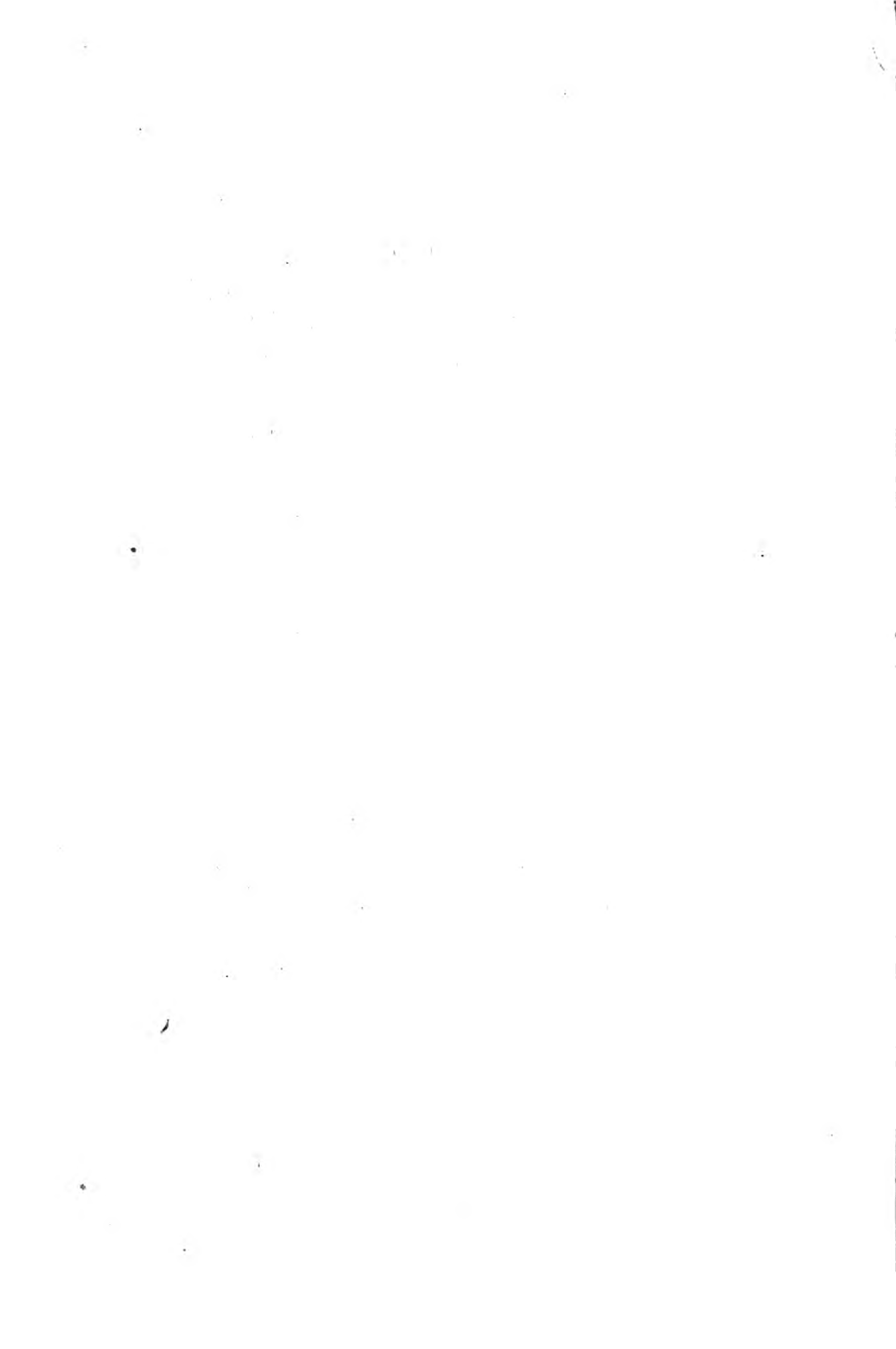
Mit 88 Figuren im Text

LEIPZIG
VERLAG VON S. HIRZEL
1918



Inhaltsverzeichnis.





Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

15. Band. Jahr 1918. Heft 1.

Doppelbrechung und optische Aktivität flüssig-kristallinischer Substanzen.

Von **Felix Stumpf**.

Mit 22 Figuren im Text.

Inhaltsübersicht.

Literaturverzeichnis.

Bis 1908.

1. J. Becquerel, Über das optische Drehungsvermögen bei tiefen Temperaturen und über den Zusammenhang zwischen der Absorption des Lichtes und der Rotationspolarisation in den Kristallen des Zinnobers. C. R. **147**, 1281—1284, 1908.
2. A. Cotton, Ungleiche Absorption der rechts- und linksrotierenden Strahlen gewisser optisch-aktiver Körper. C. R. **120**, 989—991 und 1044, 1895; Ann. de chim. phys. (7) **8**, 347, 1896.
3. G. Darmois, Sur un cas de dispersion rotatoire anomale. C. R. **147**, 195—198, 1908.
4. O. Lehmann, „Flüssige Kristalle". Leipzig 1904.
5. O. Lehmann, Näherungsweise Bestimmung der Doppelbrechung fester und flüssiger Kristalle. Ann. d. Phys. **17**, 728; **18**, 796, 1905.

6. O. Lehmann, Drehung der Polarisationsebene und der Absorptionsrichtung bei flüssigen Kristallen. Ann. d. Phys. **18**, 808, 1905.
7. O. Lehmann, Die Farbenerscheinungen bei fließenden Kristallen. Phys. Zeitschr. **7**, 578—584, 1906.
8. L. Natanson, Über das von absorbierenden natürlich-aktiven Stoffen durchgelassene elliptisch polarisierte Licht. Krakauer Anz. **8**, 764 bis 783, 1908.
9. E. Sommerfeldt, Über die Untersuchung flüssiger Kristalle im konvergenten polarisierten Licht. Phys. Zeitschr. **9**, 234—235, 1908.
10. W. Voigt, Zur Theorie des Lichtes für aktive Kristalle. Göttinger Nachr. 1903, 155–185.
11. W Voigt, Theoretisches und Experimentelles zur Aufklärung des optischen Verhaltens aktiver Kristalle. Ann. d. Phys. **18**, 645—694, 1905.
12. D. Vorländer, Systembestimmung und Achsenbilder flüssiger Kristalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **61**, 166, 1907.
13. D. Vorländer, Monographie: Kristallinisch-flüssige Substanzen. Stuttgart, F. Enke, 1908.
14. D. Vorländer, Über durchsichtige klare kristallinische Flüssigkeiten. Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 2033—2052, 1908; Chem. Zentralbl. 1908, I, 564.

1909.

15. E. Dorn u. W. Lohmann, Bestimmungen der optischen Konstanten einiger flüssiger Kristalle. Ann. d. Phys. **29**, 533; Chem. Zentralbl. 1909, II, 251.
16. H. Großmann, Über anomale Rotationsdispersion. Chem. Ber. **42**, 2646—2648.
17. E. M. Huth, I. Über den Einfluß ungleicher Parasubstituenten auf den kristallinisch-flüssigen Zustand aromatischer Verbindungen. II. Über Pleochroismus und Zirkularpolarisation flüssiger Kristalle. Inaug.-Diss. Halle 1909.
18. L. Natanson, Ergänzende Note zu der Abhandlung über die elliptische Polarisation des Lichtes, das durch einen absorbierenden aktiven Körper hindurchgegangen ist. Krakauer Anz. 1909, 25—37; Journ. d. phys. **8**, 321.
19. R. Schenck, Bericht über die neueren Untersuchungen der kristallinischen Flüssigkeiten. Jahrb. d. Radioaktivität und Elektronik **6**, 572—639.
20. L. Tschugaeff, Über anomale Rotationsdispersion. Chem. Ber. **42**, 2244—2247; Journ. d. phys. **8**, 321—347.
21. D. Vorländer und H. Hauswaldt, Achsenbilder flüssiger Kristalle. Abh. d. K. Leop. Kar. Akad. d. Naturf. **90**, 107—119; Chem. Zentralbl. 1909, II. 1405.
22. F. Wallerant, Sur les liquides cristallisés biaxes. C. R. **148**, 1291—1292.
23. O. Wiener, Zur Theorie der Stäbchendoppelbrechung. Leipz. Ber. **61**, 113—116.

1910.

24. E. Dorn, Zur Optik flüssiger Kristalle. Phys. Zeitschr. **11**, 777—780.
25. P. Gaubert, Über die weichen Kristalle und die Messung ihrer Brechungsindizes. C. R. **151**, 532—534 und Bull. soc. min. **33**, 326—335.
26. F. Giesel, Über Polarisationserscheinungen an flüssigen Kristallen der Cholesterinester. Phys. Zeitschr. **11**, 192—193.
27. E. Lehmann, Untersuchungen über die Doppelbrechung flüssiger Kristalle. Inaug.-Diss. Halle.
28. O. Lehmann, Pseudoisotropie und Schillerfarben bei flüssigen Kristallen. Phys. Zeitschr. **11**, 575—585.
29. Ch. Mauguin, Flüssige Kristalle im konvergenten Licht. C. R. **151**, 886—888.
30. Ch. Mauguin, Doppelbrechende Flüssigkeiten mit Schraubenstruktur. C. R. **151**, 1141—1144.
31. F. Stumpf, Optische Untersuchungen an einer optisch-aktiven flüssig-kristallinischen Substanz. Phys. Zeitschr. **11**, 780—784.
32. L. Tschugaeff u A. Ogorodnikoff, Über anomale Rotationsdispersion. II. Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 503—512.
33. G. Vieth, Die magnetische Drehung der Polarisationsebene in flüssigen Kristallen. Inaug.-Diss. Halle.

1911.

34. E. Bose, Experimentalbeitrag zur Schwarmtheorie der anisotropen Flüssigkeiten. Phys. Zeitschr. **12**, 60—62.
35. G. Bruhat, Untersuchung des zirkularen Dichroismus einer gewissen Substanz. C. R. **153**, 248.
36. A. Cotton, Zirkularer Dichroismus und Drehungsdispersion. C. R. **153**, 245—248.
37. P. Gaubert, Über die Brechungsindizes der flüssigen Kristalle. C. R **153**, 573—576.
38. P. Gaubert, Über die Brechungsindizes der gemischten flüssigen Kristalle. C. R. **153**, 1158—1160.
39. O. Lehmann, Struktur und Optik großer Kristalltropfen. Phys. Zeitschr. **12**, 540—546; Arch. de Genève **31**, 5—20.
40. Ch. Mauguin, Orientierung der flüssigen Kristalle durch das Magnetfeld. C. R. **152**, 1680—1684.
41. Ch. Mauguin, Über Lehmanns flüssige Kristalle. Phys. Zeitschr. **12**, 1011—1015; Bull. soc. min. **34**, 71—117.
42. F. Stumpf, Optische Beobachtungen an einer flüssig-kristallinischen aktiven Substanz. Inaug.-Diss. Göttingen.
43. L. Tschugaeff, Über einen neuen Typus der anomalen Rotationsdispersion. Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2023—2030.
44. L. Tschugaeff, Über Rotationsdispersion III. Farblose Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **76**, 469—483.
45. G. Vieth, Einfluß eines magnetischen Kraftfeldes auf kristallinisch-flüssige Substanzen. Phys. Zeitschr. **12**, 546—547.

46. D. Vorländer u. M. E. Huth, Über den Charakter der Doppelbrechung flüssiger Kristalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 641.

1912.

47. C. Baestlein, Untersuchungen über Brechungskoeffizienten flüssiger Kristalle. Inaug.-Diss. Halle.
48. C. Foersterling, Theoretisches über die Fortpflanzung des Lichtes in absorbierenden aktiven einachsigen Kristallen. Göttinger Nachr. 1912, 217—239.
49. H. Franke, Die natürliche Drehung der Polarisationsebene in flüssigen Kristallen. Inaug.-Diss. Halle.
50. P. Gaubert, Über die Zirkularpolarisation der flüssigen Kristalle. C. R. **154**, 995—997.
51. Ch. Mauguin, Über die innere Bewegung der flüssigen Kristalle. C. R. **154**, 1359—1361.
52. L. B. Olmstead, Zirkulardichroismus und Rotationsdispersion gewisser Salzlösungen. Phys. Rev. **35**, 31—46.
53. F. Stumpf, Optische Beobachtungen an einer flüssig-kristallinischen aktiven Substanz. Ann. d. Phys. **37**, 351—379.
54. L. Tschugaeff u. A. Ogorodnikoff, Über Rotations-Dispersion. IV. Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Lichtabsorption und die Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **79**, 471—480.
55. W. Voigt, Über eine optische Anomalie, die gewisse flüssige Kristalle im konvergenten polarisierten Lichte zeigen. Verh. d. d. phys. Ges. **14**, 649—652.

1913.

56. W. Kreide, Untersuchungen über die Brechungskoeffizienten einiger flüssiger Kristalle. Inaug.-Diss. Halle.
57. B. Lenk, Über anomale Rotationsdispersion flüssig-kristallinischer Cholesterylderivate. Inaug.-Diss. Halle.
58. Ch. Mauguin, Orientierung flüssiger Kristalle durch Glimmerplatten. C. R. **156**, 1246—1247.
59. L. Tschugaeff u. A. Ogorodnikoff, Über Rotationsdispersion. V. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 481—510.
60. L. Tschugaeff u. W. Pastanogoff, Über Rotationsdispersion. VI. Über den Einfluß der Temperatur auf die anomale Rotationsdispersion gefärbter Verbindungen. Zeitschr. f. phys. Chemie **85**, 553—573.
61. D. Vorländer und M. E. Huth, Über den Charakter der Doppelbrechung pleochroitischer flüssiger Kristalle. Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 424—428.
62. D. Vorländer und M. E. Huth, Interferenzerscheinungen bei pleochroitischen flüssigen Kristallen im konvergenten polarisierten Licht. Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 723—727.
63. D. Vorländer und F. Janecke, Vergleich flüssiger Kristalle von razemischen und optisch-aktiven Amylestern. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 691—696.

64. D. Vorländer und F. Janecke, Entstehung zirkularpolarisierender flüssiger Kristalle aus optisch inaktiven liquokristallinen Substanzen durch Beimischungen. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 697—700.
65. D. Vorländer, Über kolloidale Lösungen von Farbstoffen und von Kolophonium in flüssigen Kristallen. Zeitschr. f. phys. Chem. **85**, 701—705.

1914.

66. G. H. Livens, Über die Theorie der optischen Drehungsaktivität in isotropen Medien. Phil. Mag. (6), **27**, 995—1009; **28**, 756—757 und Phys. Zeitschr. **15**, 385—388, 667—668.
67. L. Oberländer, Untersuchungen über Brechungskoeffizienten flüssiger Kristalle bei höherer Temperatur. Inaug.-Diss. Halle.
68. E. Perucca, Über zirkularen Dichroismus des Amethysts. Ann. d. Phys. **45**, 463.

1915.

69. J. Alsleben, Über die Abhängigkeit der Absorption zirkular polarisierten Lichtes vom Drehungssinn bei Cholesterylverbindungen. Inaug.-Diss. Halle.
70. M. Born, Über die natürliche optische Aktivität von Flüssigkeiten und Gasen. Phys. Zeitschr. **16**, 251—258.

1916.

71. M. Born, Über anisotrope Flüssigkeiten. Versuch einer Theorie der flüssigen Kristalle und des elektrischen Kerr-Effekts in Flüssigkeiten. Sitzungsber. d. kgl. Preuß. Akad. d. W. **30**, 614—650.
72. M. Born u. F. Stumpf, Über anisotrope Flüssigkeiten. II. Die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes senkrecht zur optischen Achse. Sitzungsber. d. kgl. Preuß. Akad. d. W. **50**, 1043—1060.
73. W. Voigt, Zusammenfassende Bearbeitung: Flüssige Kristalle und anisotrope Flüssigkeiten. I-III. Phys. Zeitschr. **17**, 76—87, 128—135, 152—161.
74. W. Voigt, Über merkwürdige Polarisationserscheinungen, die an anisotropen Flüssigkeiten beobachtet sind. Göttinger Nachr. 1916, S. 27—37.

1917.

75. W. Harz, Die optischen Eigenschaften des Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylesters. Inaug.-Diss. Halle.

Einleitung.

Seit in diesem Jahrbuch von 1909 ein zusammenfassender Bericht von R. Schenck über die Beobachtungen an flüssigen Kristallen erschien, ist nunmehr eine Reihe neuer Messungen an diesen Stoffen ausgeführt worden, so daß es erwünscht schien, die Ergebnisse derselben wiederum zusammenzustellen. Während jene Beobachtungen der ersten Zeit das Ziel hatten, Aufschlüsse über die allgemeine Natur der flüssigkristallinischen Substanzen zu gewinnen und die Unterschiede festzu-

stellen, die sie von gewöhnlichen Flüssigkeiten, Suspensionen oder Emulsionen trennen, können wir heute die zuerst von O. Lehmann vertretene Anschauung im wesentlichen als sichergestellt betrachten und unser Augenmerk mehr der genaueren Messung der höchst interessanten physikalischen Eigenschaften dieser Substanzen zuwenden, von denen besonders die optischen ausführlich studiert wurden.

Es ist unzweifelhaft Lehmanns Verdienst, trotz des scheinbaren Widerspruches, der zwischen der kristallinischen und der flüssigen Modifikation der Körper besteht, erkannt zu haben, daß es mit dem flüssigen Aggregatzustande vereinbar sei, daß die kleinsten Teile der Flüssigkeit anisotrope physikalische Eigenschaften und Gestalt besitzen, und daß es unbeschadet des flüssigen Zustandes möglich sei, daß diese anisotropen Eigenschaften in einer endlichen Substanzmenge dadurch zur Geltung gebracht werden, daß die einzelnen Teilchen sich mehr oder weniger parallel ordnen, sei es durch äußere Kräfte, sei es spontan.

Wir wollen diese kleinsten Teile „Elementarkristalle" nennen, um nicht dabei eine Aussage darüber zu machen, ob dies wirklich einzelne Moleküle sind oder Aggregate derselben. Vielleicht ist das letztere der Fall, denn einerseits kann man aus den Abweichungen vom Lorentz-Lorenzschen Gesetze über die Konstanz der Molekularrefraktion bei verschiedenen Temperaturen auf eine veränderliche Agglomeration schließen, andererseits legt eine optische Beobachtung [42, S. 49] es nahe, die Länge der Elementarkristalle zu ungefähr 1 μ zu schätzen. Dies scheint für einzelne Moleküle selbst so komplizierter Stoffe, wie es die hier in Frage kommenden sind, ein viel zu großer Wert zu sein.

Die große Länge, welche man aber jedenfalls den Molekülen der flüssig-kristallinischen Substanzen zusprechen muß, kommt nach D. Vorländer in der chemischen Strukturformel zum Ausdruck. Daher hat dieser Forscher die Hypothese aufgestellt, daß eine lange Strukturformel Vorbedingung der Eigenschaft sei, flüssig-kristallinische Phasen zu zeigen, zum mindesten aber sie sehr begünstigen müsse. Als besonders lang sind solche Moleküle anzusehen, bei welchen an Benzolkernen Radikale in Para-Stellung substituiert sind, während Ortho- und Meta-Substitution zu Seitenketten Veranlassung geben und somit die liquokristallinen Eigenschaften, z. B. das Temperaturintervall der flüssig-kristallinischen Phasen, verkleinern. Günstig wirkt außer der Länge noch die Unsymmetrie der Moleküle, die durch verschiedene Radikale an den Molekülenden hervorgebracht wird. Man darf dabei, wie besonders

von M. Born betont wird, an eine verschiedene elektrische Ladung der Molekülenden, eine Polarität, denken. Geleitet von dieser höchst fruchtbaren Arbeitshypothese hat Vorländer über 200 solche Stoffe hergestellt, welche zum Teil sehr ausgedehnte Temperaturbereiche flüssig-kristallinischer Phasen zeigen, und deren physikalische Eigenschaften, wie Doppelbrechung und Drehung der Polarisationsebene alles bisher Bekannte weit übertreffen. Vorländer hat seine Erfahrungen in einer schönen Monographie [13] niedergelegt, auf welche wir wegen näherer Einzelheiten verweisen.

Viele der Stoffe haben die Eigenschaft, bei hoher Temperatur eine isotrope Schmelze zu liefern, dann bei sinkender Temperatur eine oder mehrere (bis zu vier) flüssig-kristallinische und eine oder mehrere feste Phasen zu zeigen. Die Eigenschaften dieser Phasen können bei derselben Substanz sehr verschieden sein — manche zeigen z. B. starkes Drehungsvermögen, während darauffolgende Phasen nur gewöhnliche Doppelbrechung haben, — so daß man wohl an eine tiefgreifende Umwandlung der Elementarkristalle denken muß. Denn es ist z. B. nicht möglich, daß durch bloße Anlagerung an sich optisch-aktiver Moleküle das Drehungsvermögen zum Verschwinden gebracht wird. (Vgl. S. 11.)

Man kann zwischen fließenden und eigentlich flüssigen Kristallen unterscheiden. Wenn man nämlich Tropfen der Substanzen in einer indifferenten Flüssigkeit suspendiert, so nehmen diese bei den letzteren Substanzen kugelige Form an, während bei den ersteren die Tropfen noch eine anisotrope Form zeigen. Anscheinend ordnen sich bei der ersteren Art die Elementarkristalle in den Tropfen zwar zum größten Teil parallel, wodurch kleine Kristallindividuen entstehen, jedoch werden unter der Wirkung der Oberflächenspannung ihre Kanten und Flächen abgerundet. Die kugeligen Tropfen der eigentlich flüssig-kristallinischen Substanzen sind aber gleichfalls nicht ganz ungeordnet, sondern zeigen optisch erkennbare wohlausgebildete Symmetrie, so daß man annehmen muß, daß die Elementarkristalle in ihnen auf den Kugelradien oder den Radien der Breitenkreise angeordnet sind.

Hat man aber diese Stoffe in reinem Zustand vor sich, so suchen sich die Elementarkristalle spontan einander parallel zu richten, und dies besonders, wenn man die Stoffe zwischen zwei Glasplatten ausbreitet. Wie die festen Kristalle meist so auskristallisieren, daß die Richtungen der kleinsten oder größten Elastizitätskonstante sich senkrecht zu der Unterlage stellen, so verhalten sich auch die flüssigen Kristallphasen. Liegt die optische Achse der meist als einachsig angenommenen Elementarkristalle in der Schichtebene, so sind nach Symmetrie alle

Lagen derselben in dieser Ebene gleichberechtigt. Infolgedessen bilden sich, vielleicht durch kleine Störungen der begrenzenden Ebenen veranlaßt, kleine Bereiche aus, in welchen die Achsen einander parallel sind, während ihre Richtung von einem Bereich zum anderen variiert.

Diese Bereiche sind unter dem Mikroskop leicht zu erkennen und bewirken oft durch Reflexion an ihren Grenzen ein gewisses trübes Aussehen der Flüssigkeitsschicht, welches in früheren Diskussionen über die Natur flüssiger Kristalle eine Rolle spielte und zur Aufstellung der sogenannten Emulsionshypothese führte. Daß die Oberflächenbeschaffenheit der begrenzenden Gläser auf das Zustandekommen der Bereiche einen Einfluß ausübt, zeigen die Beobachtungen von Mauguin [40], daß Azoxyanisol und Azoxyphenetol zwischen wenig sorgfältig gereinigten Gläsern in Bereichen flüssig kristallisieren, dagegen zwischen sehr gut gereinigten Platten homogene Schichten bilden, in welchen die optische Achse senkrecht zu den Platten steht.

Sehr viele der flüssig-kristallinischen Substanzen zeigen das letztere Verhalten allein. Bei ihnen steht immer die optische Achse der Elementarkristalle senkrecht zu den begrenzenden Platten. Dann verhalten sich solche Schichten wie Platten eines einachsigen Kristalles, welche senkrecht zur optischen Achse geschnitten sind. Sie sind in ihrer ganzen Ausdehnung homogen, die Trübung ist bei ihnen viel geringer, und bei einigen solchen Stoffen hat Vorländer selbst im Ultramikroskop keine Aufhellung durch Inhomogenitäten bemerken können. Diesen Zustand nennt Lehmann „Pseudoisotropie", da diese Schichten im parallelen linear-polarisierten Licht sich wie isotrope Platten verhalten. Diese Substanzen sind die geeignetsten für genauere optische Mesr sungen.

Die optisch aktiven Substanzen zeigen oft die als „Schillerfarben" bezeichnete Erscheinung. Dies ist eine den aktiven flüssig-kristallinischen Schichten eigentümliche, diffuse, aber höchst intensive fasmonochromatische Reflexion des Lichtes, welche von Reinitzeund Lehmann bei Cholesterylverbindungen entdeckt wurde. Diese farbige Reflexion ähnelt den Farben von Schmetterlingen und Vogelfedern, welche von Michelson[1]) untersucht worden sind und welche, wie die Schillerfarben der flüssigen Kristalle zirkular polarisiert sind. Diese Reflexion ist mit pleochroitischer Absorption verknüpft.

1) A. A. Michelson, Über metallische Färbung bei Vögeln und Insekten. Phil. Mag. (6) 21, 554—567, 1911.

In neuerer Zeit wurden an flüssig-kristallinischen Stoffen genauere Messungen angestellt über die optischen Eigenschaften, Doppelbrechung und Drehung der Polarisationsebene, über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten, der Dichte und der inneren Reibung. Eine sehr schöne Darstellung dieser Forschungen ist kürzlich von W. Voigt [73] gegeben worden. Unser Bericht soll die optischen Messungen behandeln.

Kap. 1. **Doppelbrechung.**

Die Doppelbrechung ist sowohl bei inaktiven wie aktiven flüssig-kristallinischen Substanzen gemessen worden. Bei den aktiven Stoffen ist in dünnen Schichten die spontane Gleichrichtung der Elementarkristalle senkrecht zur Schichtebene so groß, daß zur Messung der Doppelbrechung nur solche Methoden in Frage kommen, welche, wie die auf der Beobachtung des Grenzwinkels der totalen Reflexion beruhenden, den Brechungsindex in Richtung senkrecht zur Plattennormale geben. Bei den Substanzen ohne Aktivität kommen außer den in der ganzen Schicht gleichgerichteten, „pseudoisotropen“ Substanzen solche vor, welche die in der Einleitung geschilderten Bereiche zeigen, in welchen die optische Achse in der Schichtebene liegt.

Die Doppelbrechung der in Bereiche geteilten Schichten von *p*-Azoxyanisol und -phenetol wurde zuerst von O. Lehmann [5] in einfacher Weise gemessen. Er brachte die Substanz in dünner Schicht zwischen eine Planplatte und eine Konvexlinse, so daß sie eine Schicht von nach außen hin zunehmender Dicke bildete. Zwischen gekreuzten Polarisatoren erhielt er so die Kurven gleichen Gangunterschiedes als Kreise, deren Durchmesser die Berechnung der Doppelbrechung gestattete, für welche er bei Paraazoxy-Anisol und -Phenetol den ungefähren Wert 0,3 angibt. Diese Ringe waren jedoch nicht vollständig, sondern nur in jenen Bereichen völlig dunkel, in welchen die optische Achse mit den Polarisatoren den Winkel 45^0 bildete; in den anderen war das Licht vor dem Eintritt in den Analysator etwas gedreht. Ein solcher Bereich ließ sich dadurch vergrößern, daß man die Linse in der Richtung der optischen Achse eines Bereiches hin und her bewegte. Bevor man dies tat, waren öfters nur diffuse, aber vollständige Ringe sichtbar. Diese wurden an Cyanester vom Verfasser [42 u. 53] ebenfalls gefunden und unter dem Mikroskop näher untersucht. Diejenigen Ringe, welche bei gekreuzten Polarisatoren hell erschienen, hatten eine körnige Struktur, während die zwischen ihnen befindlichen Ringe, welche bei parallelen Nikols hell waren, klar erschienen. Dies erklärt sich so:

An den ringförmigen Stellen, an denen der Gangunterschied ein ganzes Vielfaches der Wellenlänge beträgt, werden die Bereiche jeder Orientierung bei gekreuzten Nikols dunkel, bei parallelen hell sein. Ein solcher Ring wird klar erscheinen. An den Stellen von $^1/_2\,\lambda$ Gangunterschied dagegen wird zwar ebenfalls lineares Licht entstehen, jedoch wird das Azimut von der Orientierung der optischen Achse der Bereiche abhängen. Es werden dann bei jeder Stellung der Nikols im Mittel dieselbe Anzahl heller und dunkler Bereiche vorhanden sein. Ein solcher Ring wird also beim Drehen eines Nikols seine Gesamtintensität nicht ändern, aber die erwähnte körnige Struktur infolge der verschieden hellen Bereiche zeigen.

An homogenen gleichgerichteten Schichten von Kalium- und Ammoniumoleat hat zuerst E. Sommerfeldt [9] durch Beobachtung der Ringe gleichen Gangunterschiedes im konvergenten Licht die Doppelbrechung gemessen. Als später Vorländer eine große Anzahl flüssig-kristallinischer Substanzen hergestellt hatte, haben Vorländer und Hauswaldt [21] einen Atlas von solchen Interferenzbildern [1]) veröffentlicht, die an Klarheit den besten an festen Kristallplatten gewonnenen Aufnahmen nicht nachstehen. Diese Bilder zeigen, daß die flüssig-kristallinischen Substanzen stets optisch einachsige Schichten bilden, solange sie durch Druck oder Verschiebung der begrenzenden Gläser gegeneinander nicht deformiert und dadurch zweiachsig gemacht werden. Daraus läßt sich noch kein Schluß auf die rotatorische Symmetrie der Elementarkristalle oder Moleküle selbst ziehen, doch folgt daraus, daß in bezug auf die Richtungen senkrecht zur Längsachse jedenfalls keine Gleichrichtung besteht, welche eine etwa vorhandene Zweiachsigkeit der Elementarkristalle zur Geltung bringen müßte. Allerdings hat Wallerant [22] einmal bei dem sonst stets als einachsig beschriebenen Azoxyanisol Zweiachsigkeit gefunden. Da die Beobachtung aber während des Erwärmens oder Abkühlens gemacht wurde, so erscheint sein Befund keineswegs sichergestellt.

Einige bedeutsame Gesichtspunkte über das Verhalten flüssiger Kristalle hinsichtlich der Doppelbrechung verdanken wir Vorländer. [46]. An dem reichen Material, das er zum größten Teil selbst geschaffen, hat er gemeinsam mit Huth Beobachtungen über das Vorzeichen der Doppelbrechung mit Hilfe der Interferenzfiguren im konvergenten Licht angestellt. Dabei hat sich gezeigt, daß, wenn Substanzen,

---

1) Einige dieser Aufnahmen sind in Schencks Bericht reproduziert. Dieses Jahrb. 1909.

in deren Molekül optisch aktive Bestandteile eingeführt sind, mehrere flüssig-kristallinische Phasen haben, neben den aktiven auch inaktive Phasen auftreten können, welche dasselbe Vorzeichen der Doppelbrechung haben wie ganz inaktive Substanzen. Vorländer stellt folgende Sätze auf:

I. Alle nicht aktiven flüssig-kristallinischen Phasen (von aktiven oder inaktiven Substanzen) haben positive Doppelbrechung.

II. Alle aktiven flüssig-kristallinischen Phasen haben negative Doppelbrechung.

III. Pleochroismus und „Schillerfarben" treten nur bei aktiven flüssig-kristallinischen Substanzen auf, doch gibt es aktive Phasen ohne Pleochroismus und Schillerfarben.

IV. Wenn eine flüssig-kristallinische Substanz sowohl aktive wie inaktive Phasen hat, so liegen die aktiven Phasen bei höheren Temperaturen als die inaktiven[1]).

Die Möglichkeit, daß eine Substanz sowohl aktive wie inaktive Phasen aufweisen kann, ist sehr merkwürdig, und bisher fehlt eine genügende Deutung. Vorländer meint, daß nicht der chemische Bau der Moleküle dafür verantwortlich sei, sondern daß die Moleküle vielmehr einmal gerade gestreckt, das andere Mal spiralig aufgewunden sein könnten. Vielleicht spielt aber auch die Agglomeration dabei eine Rolle. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß an sich aktive Moleküle durch Zusammenlagerung nicht ein inaktives Gebilde geben können. Nicht unmöglich wäre es, daß eine Art Razemisierung eintritt beim Übergang der aktiven in die inaktive Modifikation. In einer neueren Arbeit [63] betont Vorländer die Unterscheidung zwischen molekularer und kristallinischer Aktivität. Erstere beruht auf der Aktivität der Moleküle selbst, die z. B. durch asymmetrische Kohlenstoffmoleküle hervorgerufen wird und sich auch in isotropen Flüssigkeiten äußert. Letztere kann, wenn molekulare Aktivität vorhanden ist, noch dazu treten dadurch, daß die Moleküle sich in asymmetrischer Weise aneinander lagern. Diese kristallinische Aktivität bewirkt ein sehr viel größeres Drehungsvermögen, als die molekulare Aktivität und gleichzeitig stets negative Doppelbrechung. Vorländer [64] hat auch kristallinische Aktivität an sich inaktiver flüssig-kristallinischer Substanzen dadurch hervorgerufen, daß er sie mit Spuren von aktiven Substanzen, insbesondere der im Kolophonium enthaltenen Abizitinsäure mischte. Es genügten 1 bis

---

1) P. Gaubert [37] hat aus Beobachtungen an drei Cholesterinderivaten gleichfalls Satz 1, 2, 4 gefolgert.

0,01 Prozent des Zusatzes, um aus inaktiven flüssig-kristallinischen Substanzen mit positiver Doppelbrechung solche zu erzeugen, die starke Zirkularpolarisation und negative Doppelbrechung zeigten.

Wir gelangen nunmehr zu den genaueren Messungen der Brechungsindizes und wollen die folgenden Darlegungen im Anschluß an die Vorländerschen Regeln, von denen Ausnahmen bisher nicht beobachtet worden sind, einteilen in die Wiedergabe der Resultate, die für die Doppelbrechung der inaktiven Substanzen und der inaktiven Phasen aktiver Substanzen einerseits und der aktiven Phasen andererseits gewonnen worden sind.

1. Inaktive Substanzen.

Die ersten genaueren Messungen von Dorn und Lohmann [15] sind mit der Methode von Abbe angestellt, nach welcher man die zu untersuchende Substanz in dünner Schicht zwischen zwei rechtwinkligen Prismen ausbreitet, deren Brechungsindex sicher größer ist als der zu messende. Dann kann man den Grenzwinkel der totalen Reflexion aufsuchen und daraus den Brechungsindex berechnen, welchen die Substanz in Richtung der Schichtebene besitzt. Da die optische Achse der homogen gleichgerichteten flüssigen Kristalle senkrecht zur Schichtebene steht, so erhält man in dieser Anordnung ersichtlich zwei Grenzen für die beiden Brechungsindizes senkrecht zur Achse. Die von Dorn und Lohmann in dieser ersten Arbeit gewonnenen Zahlen für die bei den Vorländerschen Substanzen Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester und -Äthylzimtsäureäthylester sind in diesem Jahrbuch in dem Bericht von Schenck wiedergegeben. Die damals benutzten Prismen gestatteten nicht, den außerordentlichen Brechungsindex zu messen, welcher größer als der der Prismen war. Dieser wurde darum durch Ausmessen der Ringe im konvergenten Licht ermittelt. Später hat Dorn [24] die Werte für Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester nochmals mit verbesserter Anordnung gemessen und ebenso Frl. Harz [75]. Die letzteren Messungen wurden für fünf Farben angestellt und geben die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes für die isotrope und zwei kristallinisch-flüssige Phasen. Die Dispersion ist normal, das Vorzeichen der Doppelbrechung entsprechend Vorländers erster Regel positiv. Wir geben die Resultate von Harz in Fig. 1 wieder. Die den Kurven beigefügten Zahlen bedeuten die Wellenlängen.

Im Institut von Dorn sind ferner die Brechungsindizes von Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester und Phenylbenzalamino-α-äthylzimt-

säure-n-propylester von E. Lehmann [27] gemessen worden. Es konnten nur n_i und n_o bestimmt werden, n_e wurde nur für eine

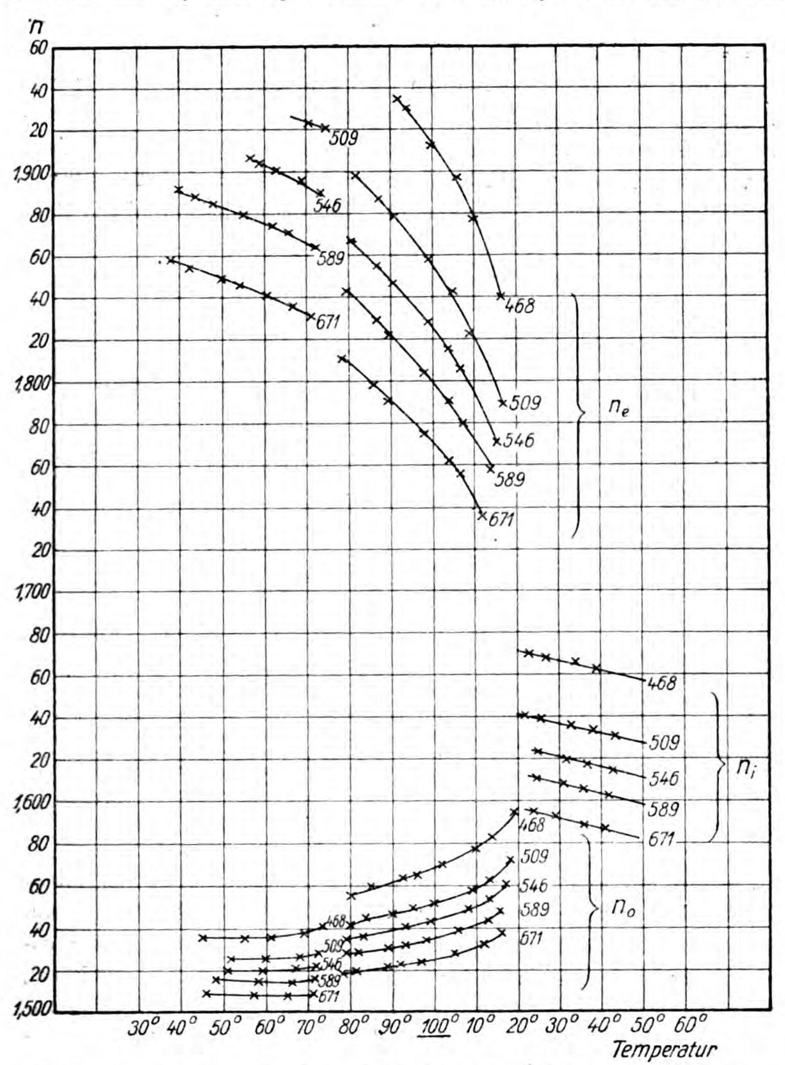


Fig. 1. Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäureäthylester (W. Harz).

Temperatur von 80° bzw. 70° aus den Ringen im konvergenten Licht bestimmt. Jedoch ließen sich bei dem ersten Stoffe zwei, bei dem zweiten sogar drei kristallinisch-flüssige Phasen ausmessen. Die Doppelbrechung

ist bei allen positiv. Wir geben die Resultate in Fig. 2 und 3 graphisch wieder. Es wurden wie bei allen folgenden Hallenser Beobachtungen die vier Wellenlängen benutzt: rot = 671 $\mu\mu$, gelb = 589 $\mu\mu$, grün = 546 $\mu\mu$, blau = 436 $\mu\mu$.

Bei der Ausmessung der Ringe im konvergenten Licht ebenso wie bei der später zu besprechenden Bestimmung der Drehung von planparallelen Schichten ist eine sehr genaue Bestimmung der Plattendicke nötig. In der Arbeit von E. Lehmann ist hierfür auf Anregung von Dorn folgende Methode ausgearbeitet. Die flüssig-kristallinische Sub-

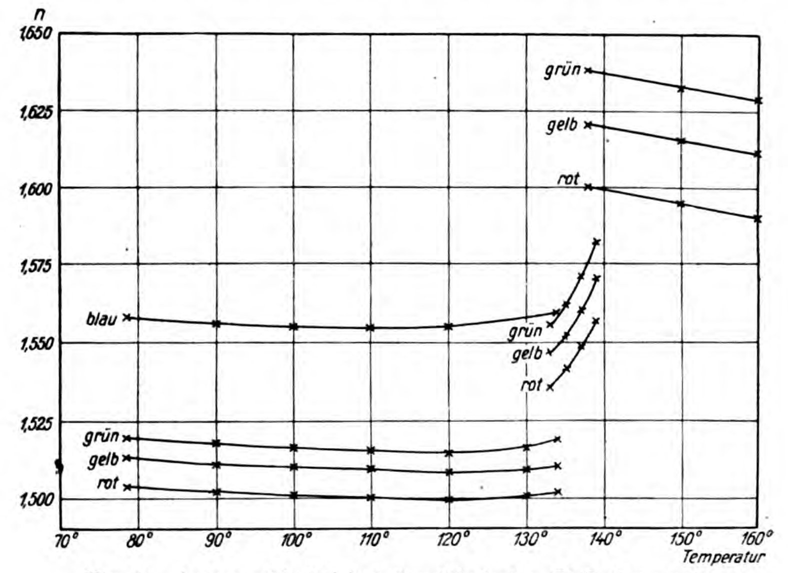


Fig. 2. Azoxy-α-Methylzimtsäureäthylester (E. Lehmann).

stanz erfüllt nur einen Teil der Fläche zwischen den beiden Glasplatten und man läßt auf den mit einer dünnen Luftplatte erfüllten Raum weißes paralleles Licht senkrecht auffallen. Dann wird dasselbe sowohl an der vorderen wie an der hinteren Begrenzungsfläche reflektiert. Zerlegt man es dann spektral, so erhält man im Spektrum Interferenzstreifen für alle diejenigen Farben, für welche die Dicke der Luftschicht ein Vielfaches von $\lambda/4$ ist. Aus den Wellenlängen mehrerer solcher Streifen berechnet man dann sehr genau die Dicke der Luftschicht, welche mit derjenigen der Substanzschicht identisch ist.

Während die Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes von Äthoxybenzalamino-α-Methylzimtsäure-äthylester und wahrscheinlich auch

der anderen bisher besprochenen Substanzen für das Verhalten der flüssigen Kristalle typisch zu sein scheint und uns bei den später zu besprechenden Substanzen mit optischer Aktivität wieder begegnet, hat Oberländer [67] einige Stoffe untersucht, welche ein völlig abweichendes, anomales Verhalten zeigen.

Als das normale können wir ansehen, daß n_i ein lineares Ansteigen mit fallender Temperatur zeigt und daß beim Umwandlungspunkt in die erste kristallinisch-flüssige Phase eine unstetige Trennung in die zwei

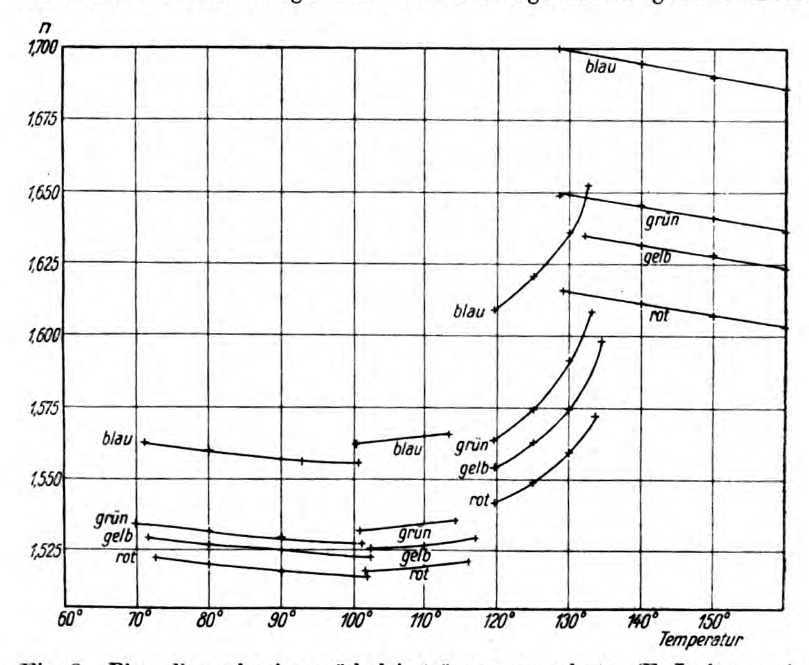


Fig. 3. Phenylbenzalamino-α-äthylzimtsäure-n-propylester (E. Lehmann).

Brechungsindizes der ordentlichen und außerordentlichen Welle stattfindet, in der Weise, daß bei den positiv doppelbrechenden (inaktiven) Phasen n etwas unterhalb von n_i beginnt, n_e dagegen nahezu um den doppelten Betrag über n_i liegt, während bei den negativ doppelbrechenden (aktiven) Substanzen n_o etwas oberhalb von n_i, n_e um den doppelten Betrag unterhalb von n_i liegt.

Bei den von Oberländer untersuchten Stoffen liegen dagegen beide Brechungsindizes der anisotropen Phase oberhalb desjenigen der isotropen Phase und zeigen dann einen linearen, jedoch verschieden starken Anstieg mit fallender Temperatur derart, daß bei tieferer Tem-

peratur die Doppelbrechung wächst. Das Vorzeichen der Doppelbrechung ist entsprechend der ersten Vorländerschen Regel bei allen drei Stoffen positiv. Wir geben in Fig. 4—6 die Resultate graphisch wieder für die Stoffe *n*-buttersaures Natrium, *n*-valeriansaures Natrium und isovaleriansaures Natrium. Bemerkenswert ist, daß bei diesen Stoffen die Doppelbrechung eine anomale Dispersion zeigt, ihr Wert nimmt für Rot über Grün nach Blau hin ab. Dies ist bei den anderen Stoffen und auch bei festen Kristallen (Kalkspat) nicht der Fall. Oberländer hat bei einem dieser Stoffe, nämlich bei *n*-buttersaurem Natrium, noch die Konstanz der Molekularrefraktion geprüft und gefunden, daß diese Größe keineswegs von der Temperatur unabhängig ist. Die zu diesem Zwecke gemessene Kurve der Dichte als Funktion der Temperatur zeigt einen sehr ungewöhnlichen Verlauf, wie Fig. 7 zeigt. Man ist daher genötigt, anzunehmen, daß ähnlich wie bei Wasser die Moleküle dieses Stoffes sich bei verschiedenen Temperaturen verschieden stark agglomerieren, jedoch findet sich hier, umgekehrt wie bei Wasser, ein Dichteminimum. Selbst in der isotropen Phase scheint die Molekularrefraktion nicht konstant zu sein, doch sind die Beobachtungen Oberländers nicht ausführlich genug, um diese Tatsache sicherzustellen.

2. Aktive Substanzen.

Brechungsindizes von aktiven und nicht-aktiven Phasen aktiver Substanzen gleichzeitig sind nur von P. Gaubert [37, 38] gemessen worden. Er gibt jedoch nur wenige und nicht genaue Zahlen an für die beiden Stoffe Cholesterin-Propionat und -Caperinat. Tab. I enthält einige seiner Zahlen für *Na*-Licht.

Tabelle I.

	Temp.	n (isotrop)	n_o	n_e	Phase
Cholesterin-	—	1,475			
Propionat	105		1,488	1,474	1. (neg.)
	75		1,492	1,478	1. „
	80		1,481	1,524	2. (pos.)
	60		1,482	1,527	2. „
Cholesterin-	—	1,478			
Caprinat	85		1,489	1,479	1. (neg.)
	80		1,481	1,524	2. (pos.)

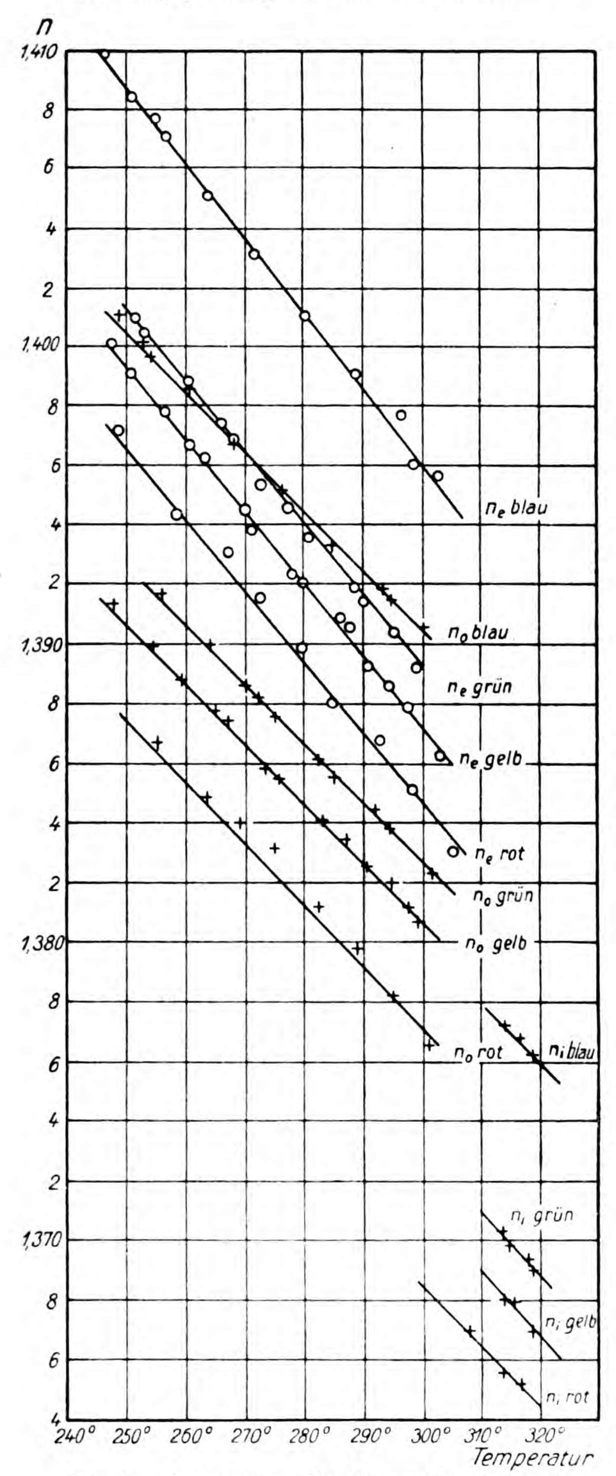


Fig. 4. *n*-buttersaures Natrium (Oberländer).

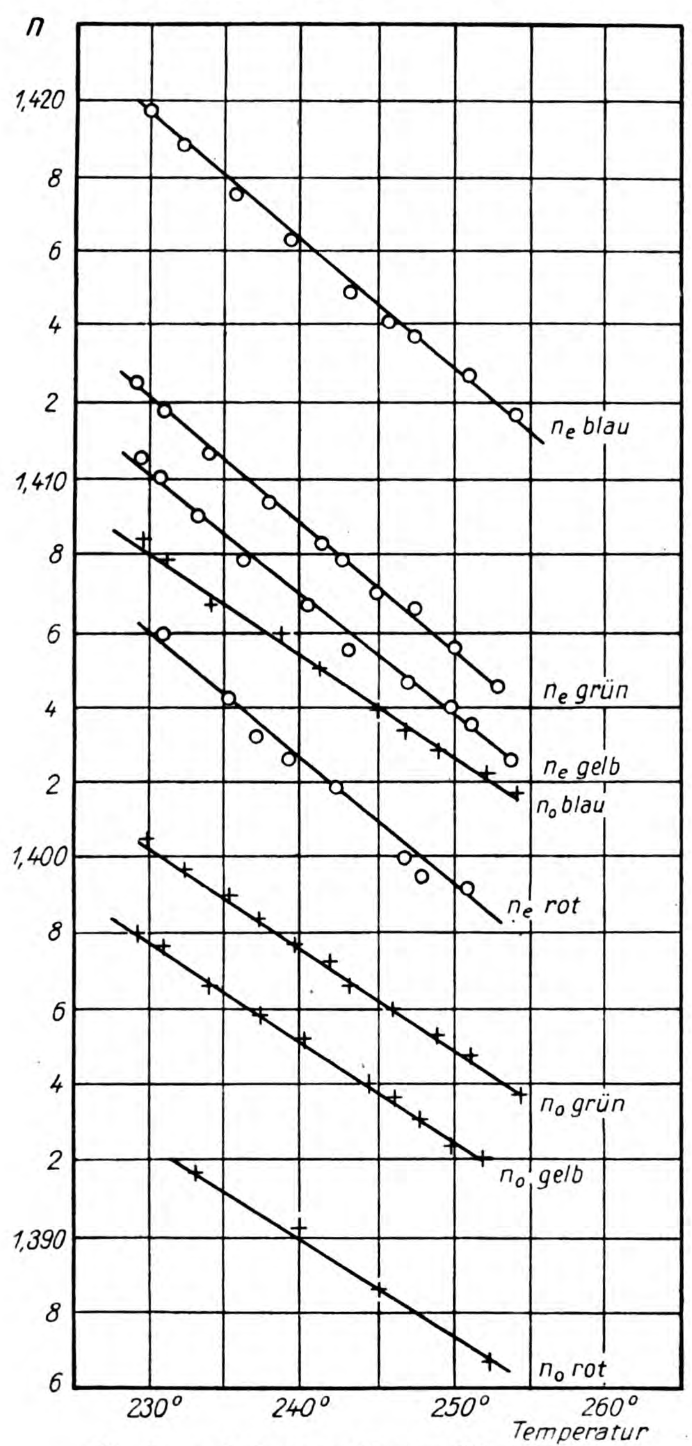


Fig. 5. *n*-valeriansaures Natrium (Oberländer).

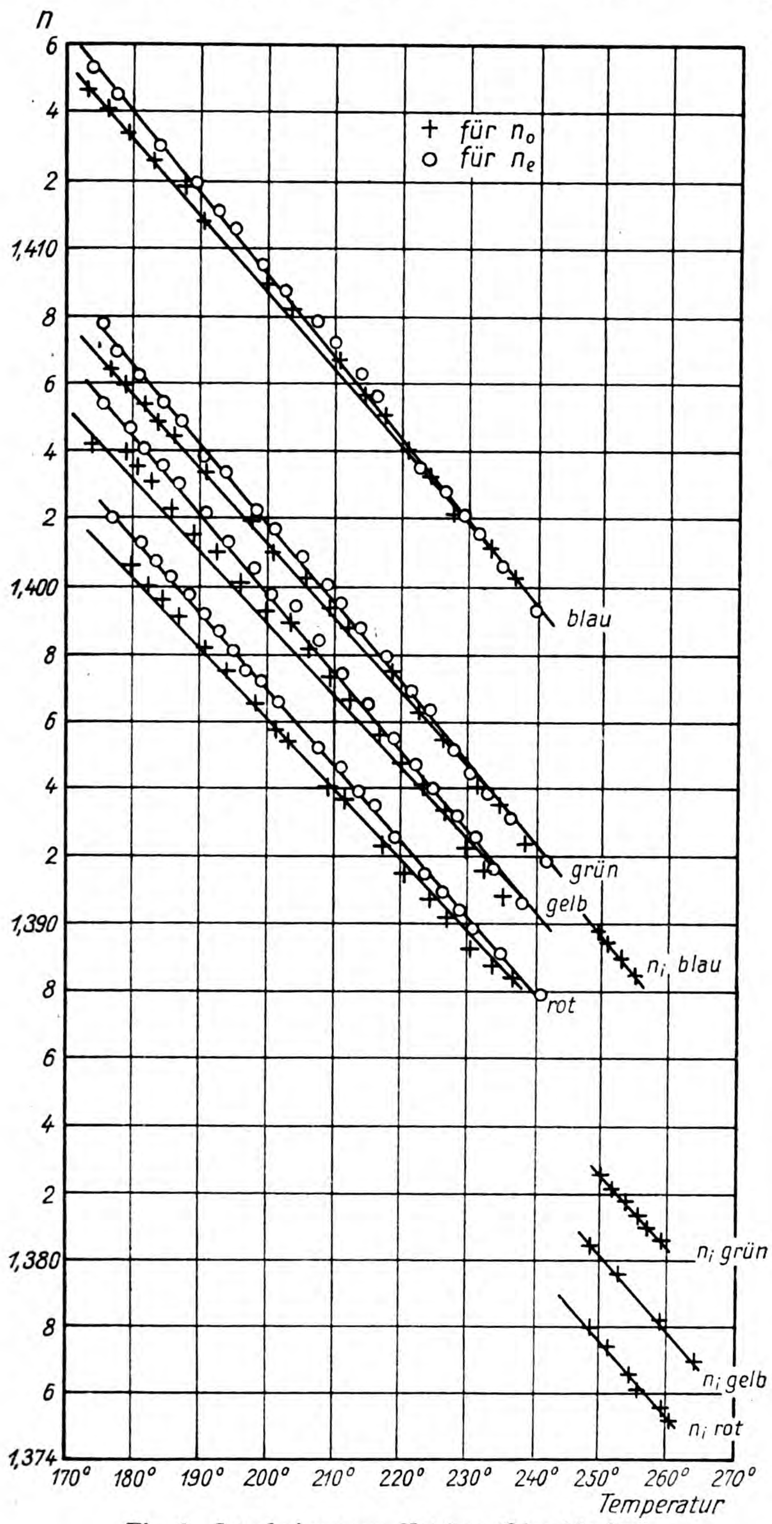


Fig. 6. Isovaleriansaures Natrium (Oberländer).

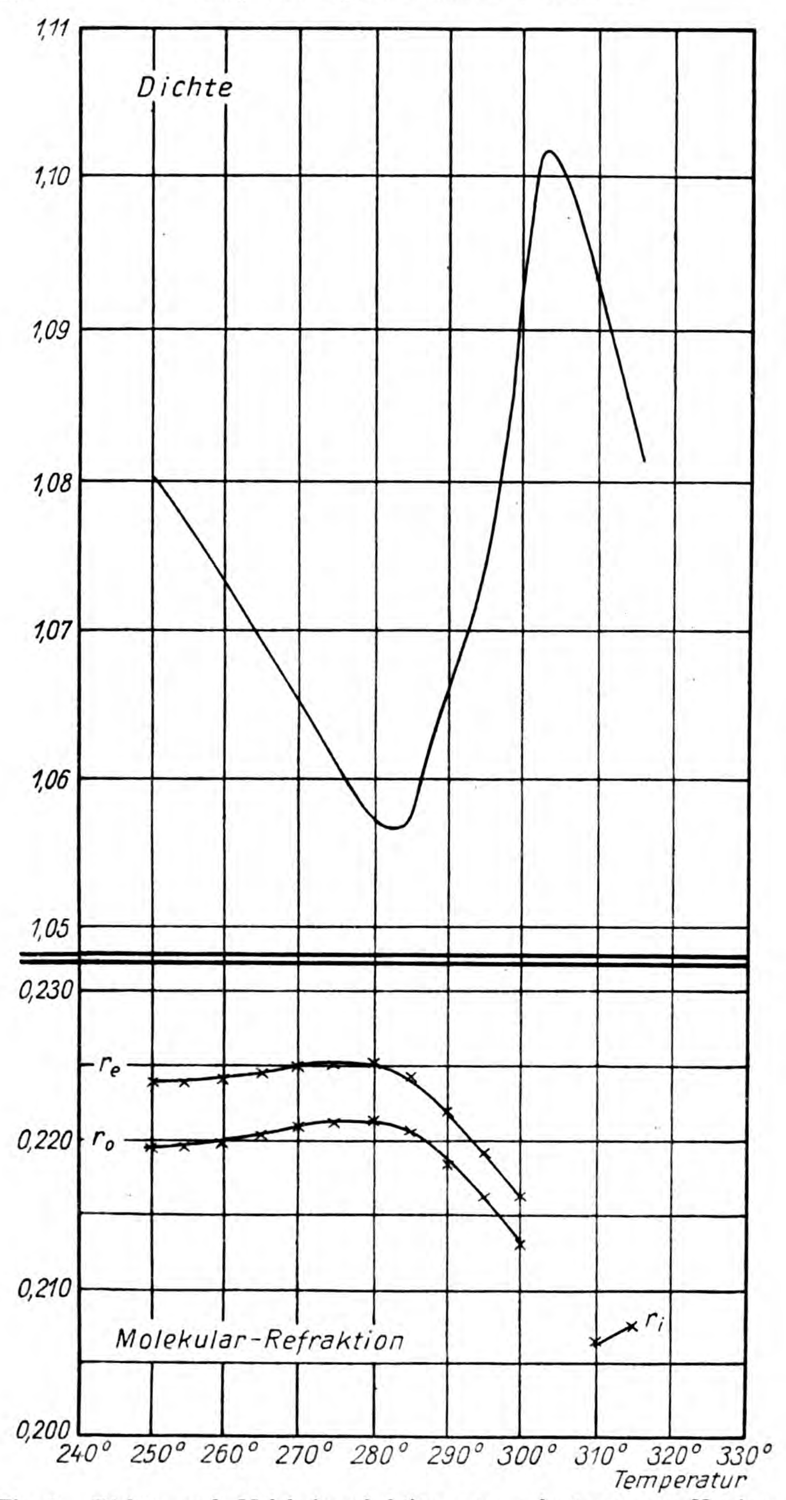


Fig. 7. Dichte und Molekularrefraktion von *n*-buttersaurem Natrium (Oberländer).

Auch Gaubert kommt, wie erwähnt, zu dem Satze, daß die positiv-doppelbrechenden Phasen bei tieferer Temperatur auftreten als die negativen, ohne jedoch wie Vorländer die Beziehung der negativen Phasen zur Aktivität zu erkennen. Wie die von Gaubert untersuchten sind mit einer Ausnahme alle anderen aktiven Substanzen, deren Brechungsindizes gemessen wurden, Derivate des Cholesterins. Leider liegen jedoch bis jetzt weitere genauere Messungen mehrerer Phasen desselben Stoffes nicht vor, sondern man hat sich bei den

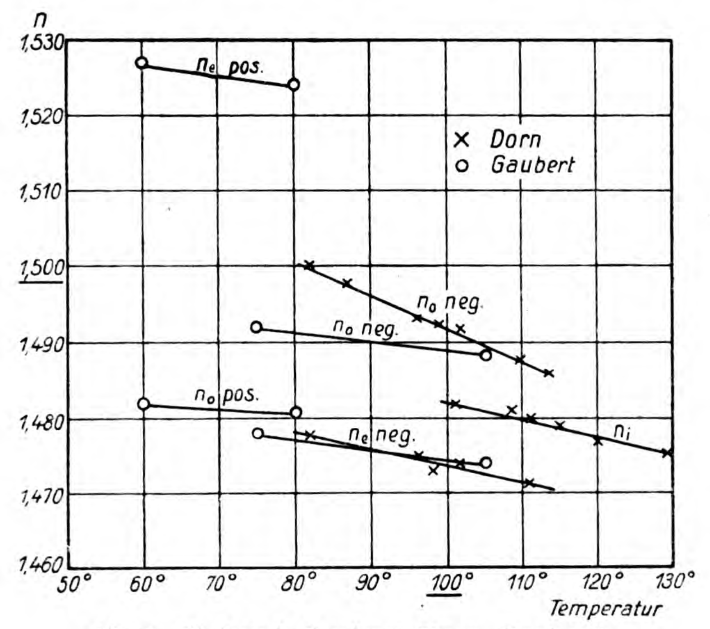


Fig 8. Cholesterin-Propionat (Dorn, Gaubert).

aktiven Substanzen mit der Messung der aktiven Phasen begnügt, weil diese oft ein viel ausgedehnteres Temperaturintervall einnehmen als die anderen Phasen. Es ist daher von diesen nur durch Vorländers qualitative Beobachtung das Vorzeichen der Doppelbrechung bekannt.

Das Cholesterin-Propionat wurde von E. Dorn [24] gleichfalls der Messung unterzogen. Seine Resultate sind in Fig. 8 dargestellt, in welche wir mit Kreisen zugleich Gauberts Werte eingetragen haben.

Die Fig. 9—11 geben Messungen von C. Baestlein [47] an Cholesteryl-Isoamylkarbonat, -Propylkarbonat und -Phenylkarbonat wieder Die Fig. 12 und 13 enthalten die Messungen von W. Kreide [56] an

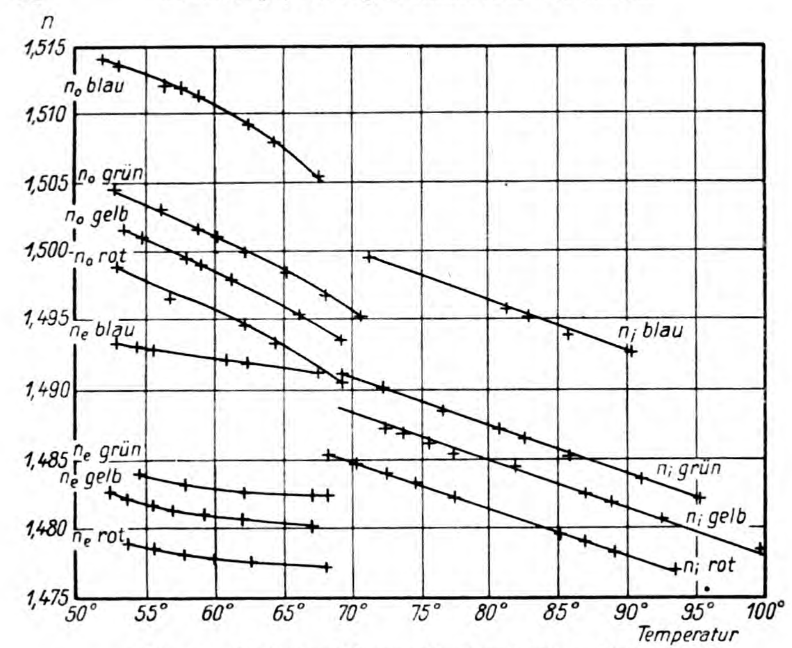


Fig. 9. Cholesteryl-isoamylkarbonat (Baestlein).

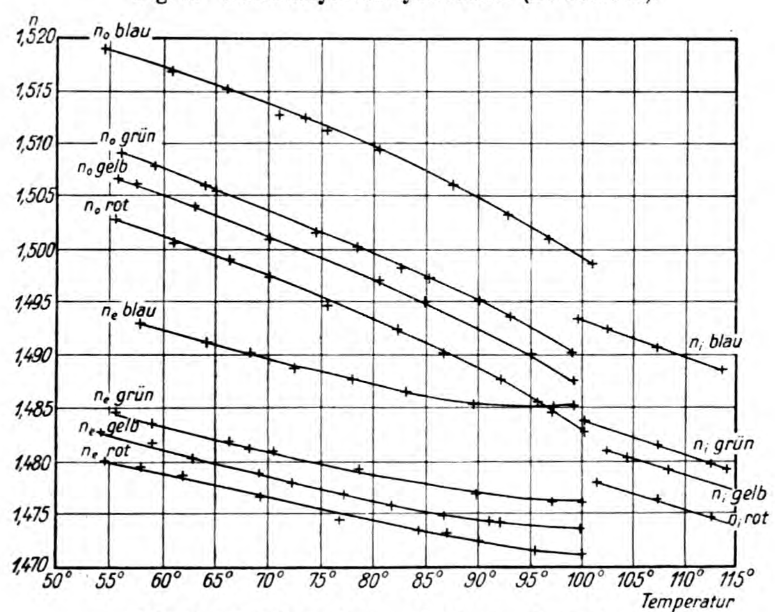


Fig. 10. Cholesteryl-propylkarbonat (Baestlein).

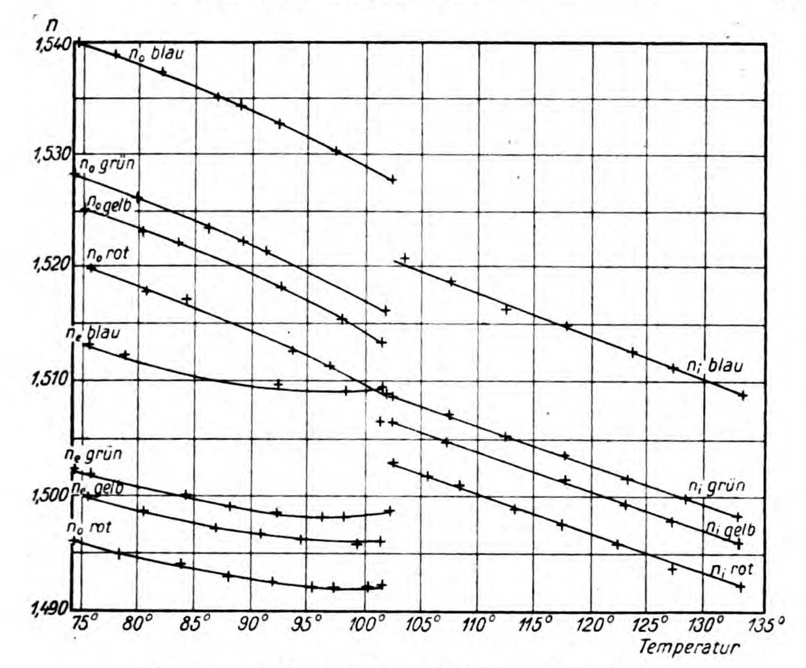


Fig. 11. Cholesteryl-Phenylkarbonat (Baestlein).

Cholesterylchlorid und nitrobenzoesaurem Cholesteryl, Fig. 14 die Messungen des Verf. [42, 53] an p-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt-amylester, wofür wir abkürzend Cyanester schreiben wollen. Sämtliche Ergebnisse für die Cholesterin-Derivate, wie auch für Cyanester entsprechen dem S. 15 als normal beschriebenen Verhalten der Brechungsindizes in

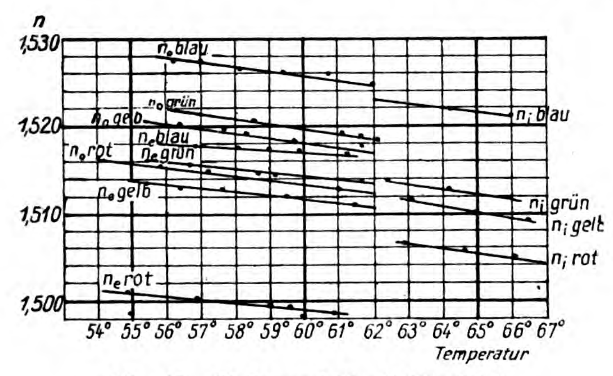


Fig. 12. Cholesterylchlorid (Kreide).

Funktion der Temperatur. Bei einigen Stoffen sehen wir, daß die Abhängigkeit eine rein lineare ist, meistens zeigt sich aber eine merkliche Krümmung der Kurven in den anisotropen Phasen, für welche eine ausreichende Erklärung noch nicht vorliegt. Die später zu besprechende Theorie von M. Born erklärt die auffällige Lage des isotropen Brechungsindex zwischen den anisotropen, jedoch entzieht sich ihr die Krümmung der Kurven, welche sogar ein Minimum haben können. Dies legt den Gedanken an eine Agglomeration der Moleküle nahe, welche mit der Änderung der Temperatur die Dichte beeinflussen dürfte.

Am Cyanester wurden noch etwas eingehender die Dispersionskurven der Brechungsindizes ausgemessen. Die Fig. 15 zeigt, daß

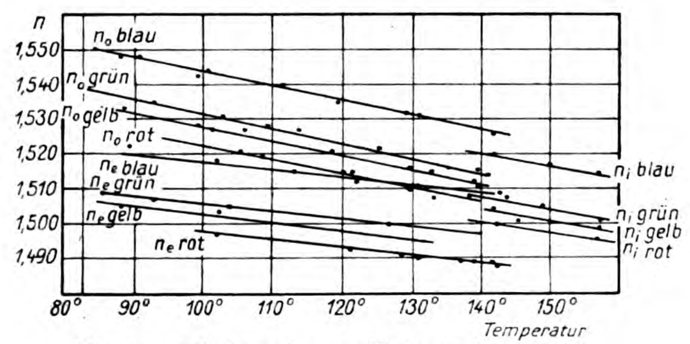


Fig. 13. Nitrobenzolsaures Cholesteryl (Kreide).

die Dispersion für alle Temperaturen normal ist. Ebenso ist in allen früher wiedergegebenen Bestimmungen keine anomale Dispersion gefunden worden. Dies ist um so auffälliger, als parallel und auch schräg zur Achse die Absorption einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeiten der Wellen ausübt, wovon später die Rede sein wird. Allerdings finden sich Andeutungen, aus welchen man bei einigen Stoffen vielleicht doch auf das Vorhandensein von Absorptionen schließen darf. So ließen sich die Grenzen der totalen Reflexion bei n-buttersaurem *Na*, n-valeriansaurem *Na*, nitrobenzoesaurem Cholesteryl und besonders bei Phenylbenzalamino-α-äthylzimtsäure-n-propylester im roten Lichte nur sehr schlecht erkennen. Wird nun der eine Strahl absorbiert, so ist es klar, daß dies sich in einem Verschwinden der Grenze äußern wird, jedoch ist die vermutlich in den genannten Fällen vorhandene Absorption nie so stark, daß sie einen anomalen Verlauf des Brechungsindex bewirkt.

Bei den aktiven Substanzen ist stets eine von Dorn aufgefundene Erscheinung bestätigt gefunden, welche wir noch erwähnen wollen. Betrachtet man die zwischen den Abbeschen Prismen ausgebreitete

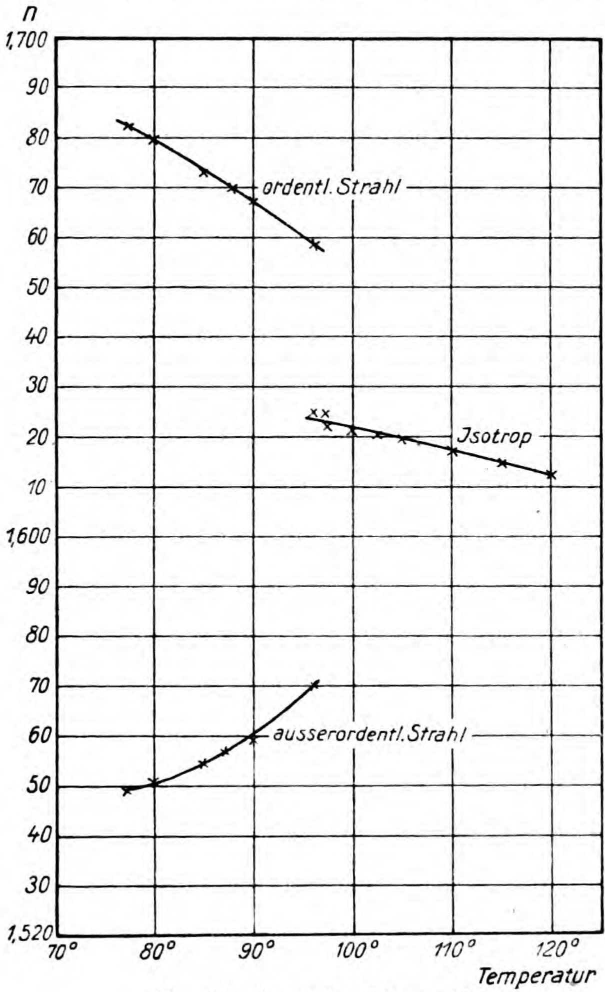


Fig. 14. Cyanester (Stumpf).

Schicht nach dem Übergang von der isotropen in die kristallinisch-flüssige Phase, ohne daß man durch Druck und Verschiebung der Prismen gegeneinander die Elementarkristalle ordnet, so findet man bei der noch trüben Schicht nur eine Grenze der totalen Reflexion.

Alle Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung des aus dieser Grenze berechneten Brechungsindex mit dem ordentlichen Brechungsindex der

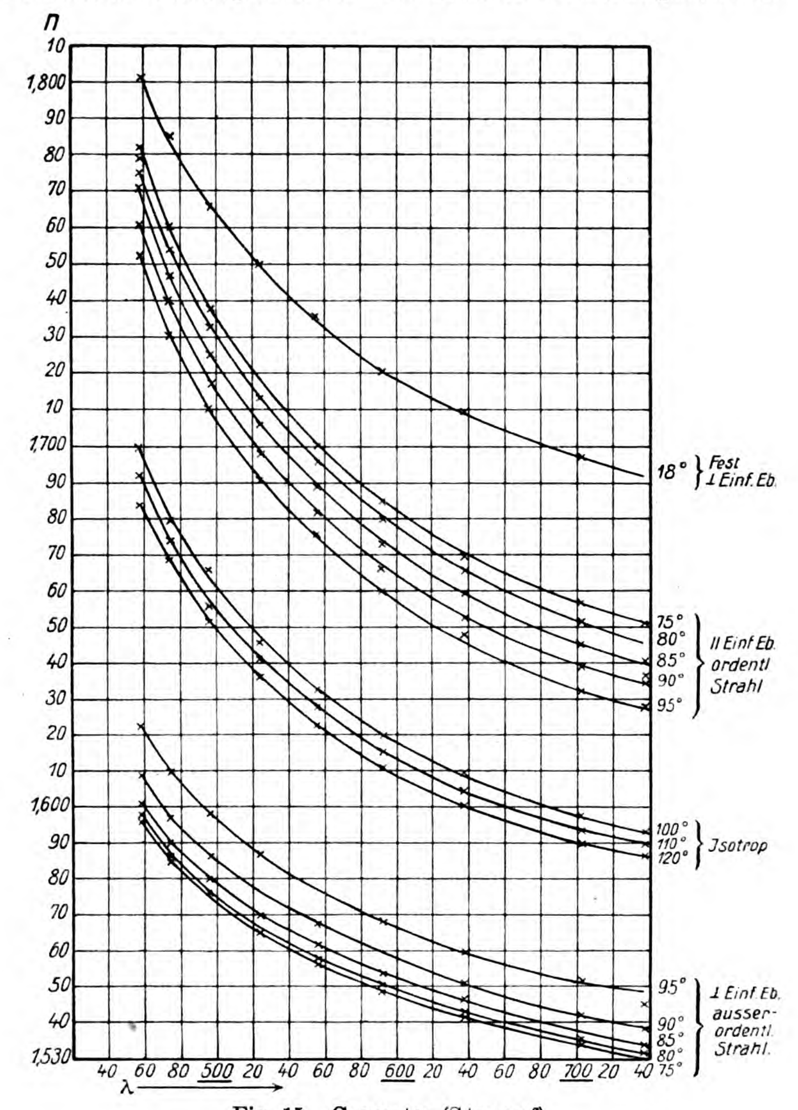


Fig. 15. Cyanester (Stumpf).

geordneten Phase. Jedoch ist das Licht in unmittelbarer Nähe dieser Grenze nicht wie in der geordneten Phase parallel zur Einfallsebene

polarisiert, sondern senkrecht dazu. Dorn gibt hierfür folgende Erklärung. Nehmen wir an, daß vor der Ordnung alle Elementarkristalle in der Schichtebene liegen, jedoch alle möglichen Lagen in derselben haben mögen. Da die Wellennormale in der Schichtebene liegt, ist diese der Hauptschnitt für alle Elementarkristalle. Da ferner die Einfallsebene in der betrachteten Anordnung senkrecht zur Schichtebene liegt, so ist der ordentliche Strahl senkrecht zur Einfallsebene polarisiert. Im Falle der Ordnung der Elementarkristalle, wenn sie also senkrecht zur Schichtebene stehen, muß der ordentliche Strahl dagegen parallel zur Einfallsebene polarisiert sein. Diese Erscheinung spricht also wiederum dafür, daß die Lagen parallel und senkrecht zu den begrenzenden Platten Gleichgewichtslagen sind, daß jedoch bei den aktiven Substanzen die letztere die stabile ist. (Vgl. S. 7 u. 8.)

Kap. 2. **Drehung der Polarisationsebene.**

Die ersten orientierenden Beobachtungen über die Drehung der Polarisationsebene bei optisch-aktiven flüssig-kristallinischen Substanzen sind wiederum von O. Lehmann [5, 6] angestellt worden. Er brachte flüssig-kristallinische Substanzen zwischen eine Linse und ein Planglas, wie S. 9 geschildert. Verhält sich die Substanz wie eine Schicht eines einachsigen aktiven Kristalls, dessen Achse senkrecht zur Ebene des Planglases steht, so erhält man im polarisierten parallelen Licht die Kurven gleicher Drehung als konzentrische Kreise auf den Linien konstanter Schichtdicke. Lehmann gibt an, daß er bei Cholesteryl-azetat, -benzoat, -oleat diese Ringe beobachtete, ohne sie jedoch zahlenmäßig zu verwerten. Ferner beobachtete er solche Ringe merkwürdigerweise bei inaktiven Stoffen, wie Azoxyphenetol und -anisol, wenn er sie mit Öl mischte, und dadurch eine Emulsion hervorrief, in welcher die flüssig-kristallinischen Stoffe in Tropfen suspendiert waren. Er setzt diese in Analogie zu Reuschs Glimmerkombinationen. Es ist nicht klar zu ersehen, ob die so beobachteten Ringe wirklich auf Drehung beruhen oder vielmehr den auf S. 10 beschriebenen Ringsystemen ähneln.

Eine größere Anzahl von Daten über die Stärke der Drehung der wichtigsten der Vorländerschen Stoffe ist von Vorländer und Huth [46] gegeben worden. Sie haben im Natriumlicht an dünnen planparallelen Schichten zwischen zwei Glasplatten die Drehung bestimmt.

Ausführlichere Dispersionsmessungen der Drehung sind am *p*-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt-amylester vom Verfasser [42, 53] gemacht

worden. Während feste aktive Kristalle in Schichtdicken von 1 mm etwa 30° (Quarz) bis zu 300° (Zinnober) im Natriumlicht drehen, erreicht die Drehung bei den flüssigen Kristallen oft sehr viel höhere Beträge, was die Messung erleichtert. Dagegen ist man gezwungen, die Dicke der zu untersuchenden Substanzen sehr gering zu nehmen, wodurch ihre genaue Bestimmung schwierig wird und am besten durch die S. 14 geschilderte optische Methode ausgeführt wird. Man kann jedoch die Dickenmessung umgehen, wenn man die Lehmannsche Anordnung eines linsenförmigen Präparates verwendet. Bei den Messungen an „Cyanester" wurden nach dieser Methode die Durchmesser der kreisförmigen Kurven gleicher Drehung im monochromatischen Licht ausgemessen und daraus die spezifische Drehung nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Legt man über das Ringsystem diametral einen Spalt, so schneidet dieser eine Anzahl dunkler Punkte heraus. Läßt man dann statt monochromatischem weißes Licht einfallen, so erhält man nach spektraler Zerlegung ein Bild, welches die ganze Dispersionskurve der Drehung enthält. Denn da für jede Farbe der Durchmesser der Ringe entsprechend der Dispersion der Drehung ein anderer ist, so entstehen aus den im weißen Licht verschwommenen Punkten im Spektrum Kurven, welche Dispersionskurven der Drehung darstellen würden, wenn die Schicht nicht linsenartig, sondern streng keilförmig wäre. Diese Bilder wurden photographiert, und ihre Ausmessung ermöglichte die Berechnung der Dispersionskurven. Durch die Photographie wurde dabei der Nachteil der okularen Beobachtung vermieden, daß während der Messung die Temperatur sich ändert oder durch Strömungen in der Flüssigkeit die optischen Eigenschaften beeinflußt wurden. Es wäre wohl zu wünschen, daß nach dieser Methode das reiche, zur Zeit vorliegende Material der Beobachtung unterzogen würde, denn, wie wir später sehen werden, stellt die Theorie manche Fragen, für welche durch fernere Beobachtungen Aufschlüsse zu erwarten wären.

Wir geben in der Tab. II und der Fig. 16 die Resultate der am Cyanester für verschiedene Temperaturen angestellten Messungen. Fig. 17 ist eine Wiedergabe einer Dispersionsphotographie. Zur Orientierung über die Farben ist darunter ein Heliumspektrum abgebildet, an welches die Wellenlängen angeschrieben sind.

Das Interessanteste an diesem Bilde ist, daß im Gelb ein äußerst starker Absorptionsstreifen der einen zirkularen Welle sichtbar ist. Wird die eine Welle vollständig absorbiert, so verläßt die Schicht rein zirkulares Licht, welches von der zweiten Welle herrührt. Dieses wird also von

Tabelle II.

Drehung von Cyanester (Stumpf).

Temp. 75°		Temp. 80°	
λ	ϑ	λ	ϑ
658	5300°	642	6000°
626	8000	636	8300
610	16300	522	33000
516	37700	508	25900
498	28500	492	22600
468	26400	473	21900
452	27650	460	22500
440	32000	446	25100

Temp. 85°		Temp. 90°		Temp. 95°	
λ	ϑ	λ	ϑ	λ	ϑ
652	5900°	658	4900°	668	5500°
625	12800	636	10300	652	8500
528	26200	544	25100	558	27600
516	21000	528	19000	544	13900
478	17700	486	15200	516	11500
446	21200	464	16300	498	11300
		446	19400	478	11800
				456	13800

dem Analysator nicht ausgelöscht und dadurch erscheint dieser pleochroitische Absorptionsstreifen gleichmäßig hell. In einiger Entfernung vom Absorptionsstreifen kombinieren sich dann die beiden ungleich starken zirkularen Wellen zu elliptischem Licht. Je nach der Schichtdicke wird die Elliptizität des austretenden Lichtes für eine bestimmte Farbe eine andere sein. Daher setzen die dunklen Drehungskurven in der Mitte des Bildes, entsprechend der kleinsten Schichtdicke, zuerst wieder ein. Der Verlauf der Drehung (ϑ) ist, der Theorie völlig entsprechend, in einem Teile des Spektrums anomal, in der Weise, daß die Drehung von beiden Seiten nach dem Absorptionsstreifen zu sehr stark ansteigt. Nehmen wir an, daß der Brechungsindex (n_-) der absorbierten Welle (welche im Falle des Cyanesters die negativ rotierende ist) den aus der Dispersionstheorie folgenden, in Fig. 18 skizzierten Verlauf hat, daß dagegen die nichtabsorbierte Welle (n_+) eine normale Dispersion hat, so ergibt sich aus der Figur für die Differenz $\chi = n_- - n_+$,

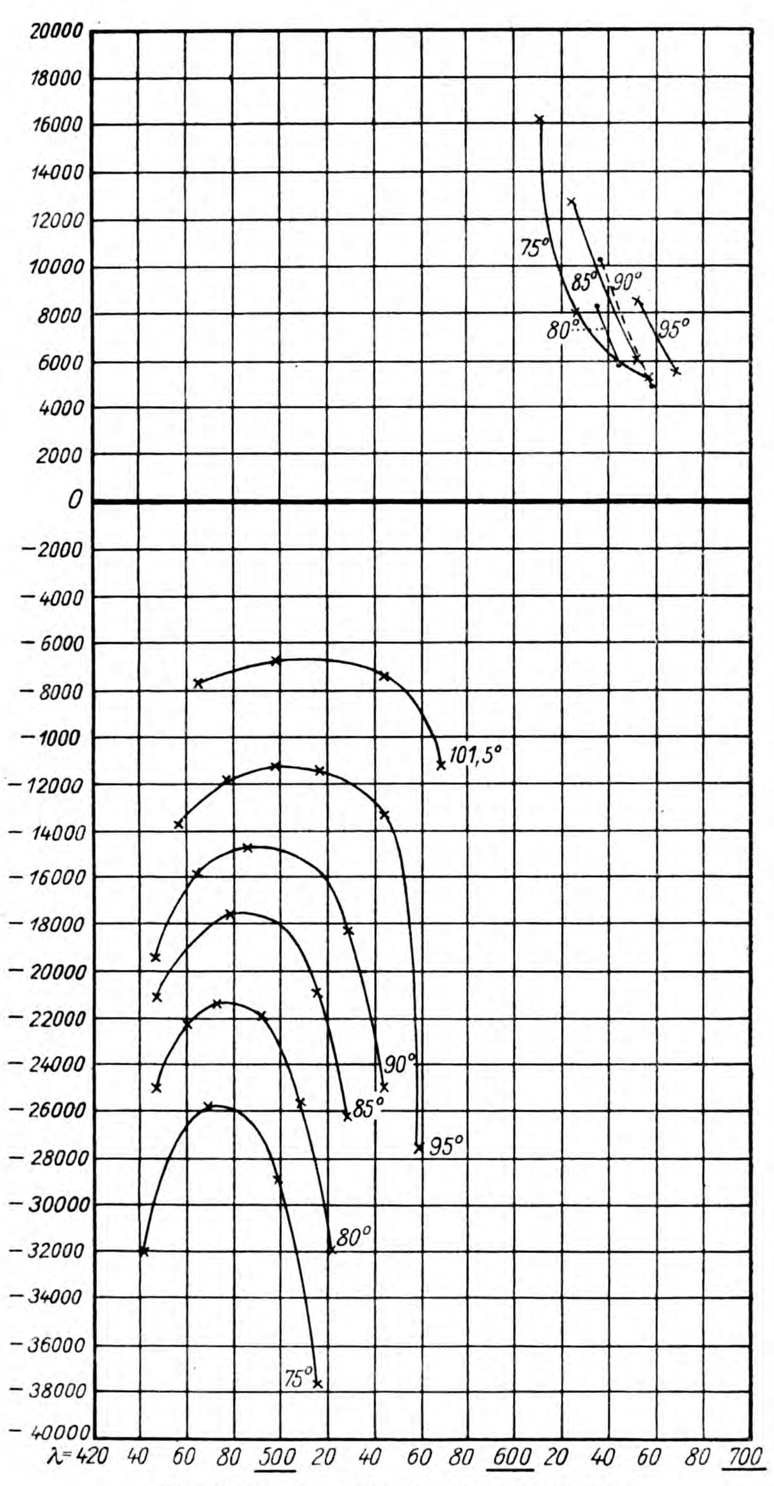


Fig. 16. Drehung von Cyanester (Stumpf).

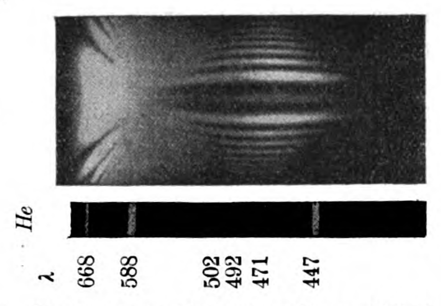


Fig. 17. Drehung von Cyanester (Temp. 80°) (Stumpf).

welche der Drehung proportional ist, der Verlauf, wie er am Cyanester beobachtet ist. Insbesondere folgt, daß zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens die Drehung verschiedene Vorzeichen hat. Von einer interessanten Folge dieses Vorzeichenwechsels wird später (S. 45) zu sprechen sein.

Der Pleochroismus dieser Substanz ist so stark, daß im Absorptionsstreifen völlig zirkulares Licht austritt, was mit Hilfe eines $^1/_4\lambda$-Glimmerblättchens nachgeprüft wurde. Dies ist als ein weiterer direkter Beweis der Richtigkeit von Fresnels Hypothese anzusehen, welche die Drehung optisch-aktiver Stoffe darauf zurückführt, daß sich in denselben zwei zirkulare Wellen mit verschiedener Geschwindigkeit fortzupflanzen vermögen. Um die Stärke der Absorption direkt zu messen, wurde eine photometrische Vorrichtung konstruiert, welche in einem Strahlengang erlaubte, zirkulares Licht auf die zu untersuchende Schicht einfallen zu lassen, während der zweite Strahlengang zwei Nicolsche Prismen enthielt, welche seine Helligkeit der des anderen gleichzu-

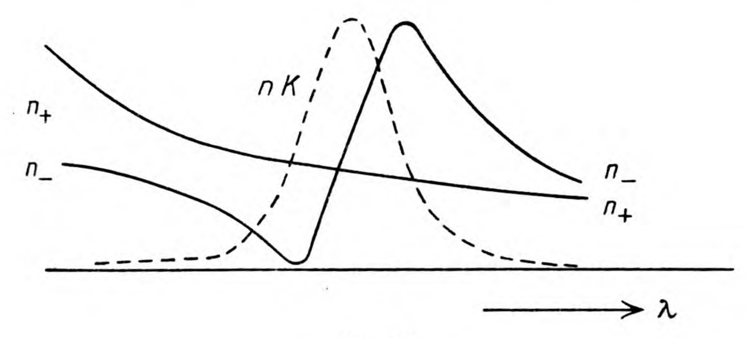


Fig. 18.

machen und zu messen gestattete. Es ergab sich, daß die Absorption der negativ rotierenden Welle im Gelb ein sehr hohes Maximum erreicht und daß der Absorptionsstreifen über das ganze sichtbare Spektrum sich erstreckt. Dagegen war für die positive Welle eine Absorption überhaupt nicht meßbar. Es wurde wegen des theoretischen Interesses versucht, die Lage eines vielleicht doch vorhandenen Absorptionsmaximums dieser Welle dadurch zu bestimmen, daß vier Präparate von Cyanester hintereinandergelegt wurden. Obwohl durch

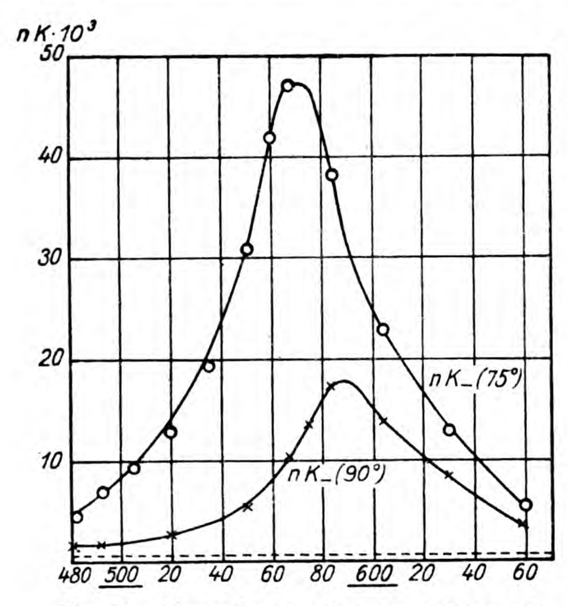


Fig. 19. Absorption von Cyanester (Stumpf).

eine solche Vergrößerung der Schichtdicke die Absorption sehr verstärkt werden mußte, blieb sie noch unter der Grenze des mit der benutzten Anordnung Meßbaren. Wir geben in Fig. 19 die Resultate dieser Messungen des Absorptionsindex $n\varkappa_{-}$ für die beiden Temperaturen 75^0 und 90^0 wieder. Man sieht, daß das Absorptionsmaximum bei tieferer Temperatur mehr nach den kürzeren Wellenlängen hin wandert. Die gestrichelte Linie gibt die obere Grenze, unter welcher $n\varkappa_{+}$ sicherlich liegt.

Die pleochroitische aktive Absorption wurde, leider nur qualitativ, von Alsleben [69] an Cholesteryl-Propionat und -Äthylkarbonat beobachtet. Er photographierte mit einem Spektrographen den

Absorptionsstreifen, welcher im Spektrum auftrat, wenn links (negativ) rotierendes Licht die Schichten durchsetzte. Die positive Welle zeigte auch bei diesen Stoffen keine Andeutung einer Absorption. Eigentümlicherweise wanderte aber hier der Absorptionsstreifen bei fallender Temperatur zu größeren Wellenlängen (von $\lambda = 440\ \mu\mu$ bei 100^0 C bis zu $\lambda = 460\ \mu\mu$ bei 85^0 für –Propionat und von $\lambda = 370\ \mu\mu$ bei 90^0 bis zu $\lambda = 390\ \mu\mu$ bei 50^0 für -Äthylkarbonat). Cyanester zeigte die entgegengesetzte Temperaturabhängigkeit.

Wir wollen zur Geschichte dieser Erscheinung bemerken, daß die pleochroitische Absorption zirkularer Wellen bei aktiven Substanzen zuerst von Haidinger[1]), später von Dove[2]) an Amethyst gefunden wurde, wenn auch nicht in dem starken Maße, daß der eine Strahl merklich vollständig absorbiert wurde. Doch scheinen nur seltene, und zwar die tief violett gefärbten Exemplare von Amethystkristallen sie zu zeigen; Perucca [68] hat kürzlich vergeblich danach gesucht. Es würde für die Prüfung der Theorie aussichtsvoll erscheinen, an diesen Stoffen die optischen Eigenschaften zu studieren, welche sie in Richtungen schräg zur optischen Achse haben und welche, wie die bei flüssig-kristallinischen Substanzen gefundenen, sehr eigenartig sein dürften. Bei den festen Kristallen hat man dabei den flüssigen gegenüber den Vorteil, Platten zu erhalten, deren Normale in beliebigem Maße gegen die Achse geneigt ist.

Auch an isotropen aktiven Substanzen wurde Pleochroismus bemerkt, zuerst von Cotton [2], dann von Tschugaeff und Ogorodnikoff [32, 44], Darmois [3] und Bruhat [35]. Hier zeigt sich die Wirkung der aktiven Absorptionen auf die Drehung in der Weise, daß die Kurve der positiven Drehung vom Rot nach dem Gelben zu ansteigt, dort ein Maximum erreicht, im Grüngelb durch Null geht und bei $\lambda = 530\ \mu\mu$, wo die Absorptionen einsetzen, erhebliche negative Werte annimmt. Es ist also unter dem Einfluß der Absorption die Drehung allmählich auf die negative Seite gedrängt worden.

Ein dem Cyanester durchaus ähnliches Verhalten zeigen einige Cholesterylderivate, welche Lenk [57] auf ihre Drehung hin untersucht hat. Er hat von Cholesterylpropionat für mehrere Temperaturen die Dispersionskurven der Drehung ausgemessen, welche wir in Fig. 20 wiedergeben. Der Verlauf derselben entspricht völlig demjenigen bei Cyanester, nur daß der Absorptionsstreifen nicht im Gelb, sondern im

1) W. Haidinger, Pogg. Ann. (3) **70**, 531, 1847.
2) H. W. Dove, Pogg. Ann. **110**, 285, 1860.

Blau liegt, und daß die Werte, welche die Drehung in unmittelbarer Nähe desselben annimmt, nicht ganz so groß sind. Wiederum ist jedoch die Temperaturabhängigkeit der Lage des Streifens die entgegengesetzte,

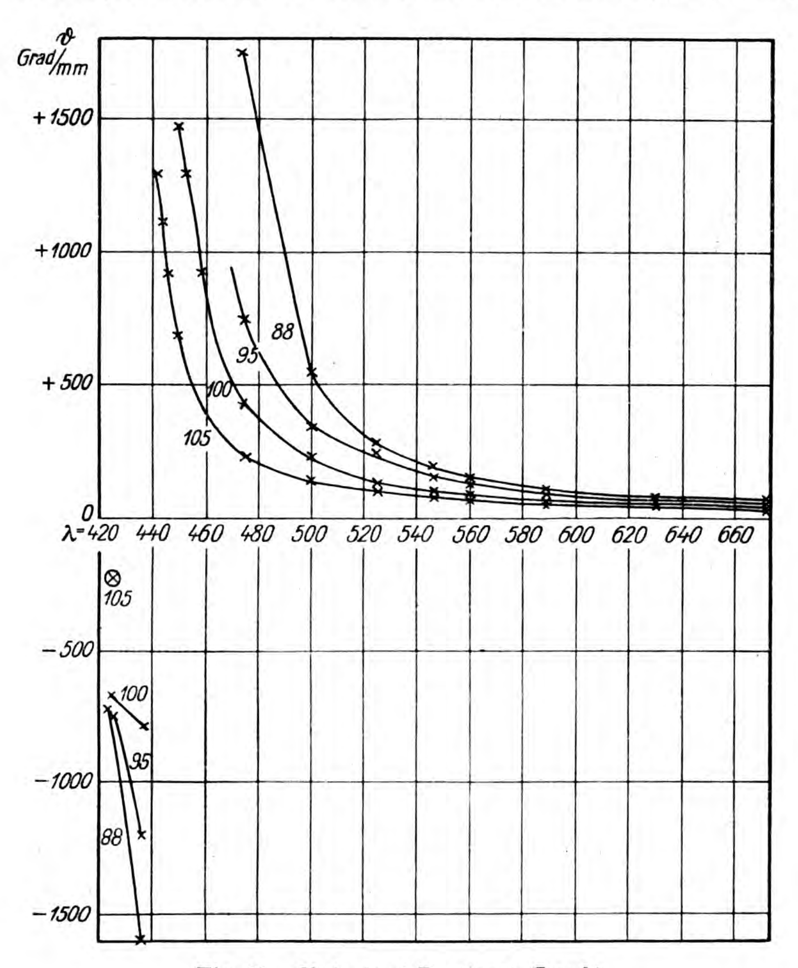


Fig. 20. Cholesteryl-Propionat (Lenk).

er wandert mit abnehmender Temperatur zu größeren Wellenlängen. Dasselbe zeigen auch die anderen Stoffe: Cholesteryl-Methylkarbonat, -Äthylkarbonat und -Propylkarbonat, bei welchen jedoch die Absorption im Ultraviolett liegt und erst bei den tiefsten Temperaturen in das sichtbare Spektrum hineinrückt. Bei diesen Stoffen hat Lenk die

Temperaturabhängigkeit der Drehung für vier Farben gemessen. Ihre Aktivität ist durchweg geringer als die des zuerst erwähnten Stoffes.

Die Temperaturabhängigkeit der Drehung war gleichfalls das Ziel der Beobachtungen von Franke [49]. Er untersuchte die Stoffe Anisalamino-α-methylzimtsäure-akt-amylester und Anisalaminozimtsäure-akt-amylester und eine Mischung gleicher Teile beider Substanzen. Als Meßinstrument für die Drehung der Polarisationsebene verwendete er eine an das von Macaluso und Corbino bei ihren Messungen der magnetischen Drehung verwendete Instrument anknüpfende Kombination von drei nebeneinander liegenden Quarzkeilen, welche senkrecht zur Achse geschnitten waren, und von welchen ein linksdrehender von den beiden anderen rechtsdrehenden eingefaßt war. Zwischen zwei gekreuzten Nikols zeigen diese Keile die bekannten Streifen gleicher Drehung. Legt man eine drehende Schicht darüber, so werden die Streifen in den links- und rechtsdrehenden Keilen in entgegengesetzter Richtung verschoben, was zur Messung benutzt werden kann. Die beobachteten Werte der Drehung waren sehr inkonstant in bezug auf die Temperatur. Doch zeigte sich, daß ebenfalls die Schmelzpunkte der Substanzen schwankten. Franke bemerkte, daß man eine Regelmäßigkeit in den Drehungskurven erhält, wenn man die Temperaturen relativ zu den Schmelzpunkten rechnet. Aus unaufgeklärten Ursachen wurden bei den beiden Stoffen die Temperaturintervalle der flüssig-kristallinischen Phasen in der Temperaturskala verschoben, diese behielten aber ihre Eigenschaften sonst bei. Es zeigte sich auch bei diesen Stoffen pleochroitische Absorption, welche am roten Ende des Spektrums lag und nur bei dem zweitgenannten einen anomalen Verlauf der Drehung bewirkte.

An einem Präparat, welches zu gleichen Teilen aus beiden Substanzen gemischt war, stellte Franke fest, daß die Drehung in Annäherung der Mischungsregel folgt. Dies ist wohl zu erwarten für Farben, welche vom Absorptionsstreifen so weit entfernt sind, daß dessen Verschiebung, welche durch die Mischung hervorgerufen wird, noch keinen Einfluß auf die Drehung hat.

Einen sehr einfachen Versuch zum Nachweis der zirkularen Absorption hat Giesel [26] angegeben. Er hat damit gleichzeitig bewiesen, daß das Licht der sogenannten „Schillerfarben" zirkular polarisiert ist und in seiner Wellenlänge genau dem Absorptionsstreifen entspricht. Aus einem Gemisch von vier Cholesterinderivaten, das sich bei Zimmertemperatur stundenlang im flüssig-kristallinischen Zustand erhält, hat er zwei planparallele Schichten hergestellt, welche intensive Schillerfarben im Grün zeigen. Durch einen Nikol und ein Viertelwellenlängen-

Glimmerblatt lassen sich diese Schillerfarben auslöschen, sie bestehen also aus zirkular polarisiertem Licht. Betrachtet man die Schillerfarben des einen Präparates durch das zweite hindurch, so erhält man ebenfalls Auslöschung, das zweite Präparat absorbiert also dasselbe zirkulare Licht, das von dem anderen reflektiert wird. Giesel versuchte vergeblich, nachzuweisen, daß bei schiefer Inzidenz das reflektierte Licht elliptisch polarisiert sei, was nach der Theorie von Airy für das durchgehende Licht zu erwarten ist[1]). O. Lehmann [28] hat dann darauf hingewiesen, daß ihm die zirkulare Absorption der Cholesterinderivate für bestimmte Wellenlängen schon seit langem bekannt war. Er zitiert eine Stelle aus seinem Buch „Molekularphysik" **2**, 588, 1889, wo er folgendes sagt: „Was die Ursache dieser chromatischen Polarisation anbelangt, so erscheint es jedenfalls ausgeschlossen, daß die Masse an sich die Polarisationsebene des Lichtes drehe. Hiergegen spricht einesteils die Stärke der Drehung, anderenteils die große Veränderlichkeit derselben und die Unmöglichkeit, beim Übergang von Rechtsdrehung in Linksdrehung selbst homogenes Licht auszulöschen. Es kann somit nur Drehung infolge Superposition zahlreicher dünner Kristallamellen in Frage kommen." Hiernach hat Lehmann anscheinend bereits damals die Verschiedenheit des Vorzeichens der Drehung zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens gefunden, sie aber nicht klar mit der Absorptions- und Dispersionstheorie in Verbindung gebracht und messend verfolgt. Über seine Hypothese von dem physikalischen Grund dieser Erscheinungen führt er dann weiter aus: Das Auftreten der Schillerfarben sei an die Existenz zweier flüssig-kristallinischer Modifikationen gebunden. Daher nimmt er an, daß beide Phasen ineinander gelöst sein können, jedoch so, daß sie Schichten bilden, deren jede aus nur einer Modifikation besteht. Dann erhält man ein System, das analog den bekannten Säulen von Reusch Drehung zeigt. Haben die Schichten eine solche Dicke, daß der in ihnen entstehende Gangunterschied $\lambda/_2$ beträgt, so geben sie Farben dünner Blättchen für diese Wellenlänge, woraus das monochromatische Reflexionsvermögen zu erklären ist. Wenn eine so komplizierte Annahme, wie die der schichtenförmigen Lösung zweier Modifikationen, auch nicht sehr überzeugend ist, so wollen wir

1) Dies gelang dem Verf. bei Cyanester [42] dadurch, daß das Präparat in eine Flüssigkeit getaucht wurde, wodurch man die Verkleinerung des Einfallswinkels vermeidet, welche dadurch entsteht, daß der Strahl beim Eintritt in das Präparat dem Einfallslote zu gebrochen wird. Bei dem inneren Einfallswinkel von 30° war das Achsenverhältnis der Ellipse des reflektierten Lichtes 0,2, bei 45° merklich Null.

sie doch erwähnen, da die Theorie zwar die pleochroitische Absorption erklärt, jedoch anscheinend [1]) das zirkulare Reflexionsvermögen nicht richtig wiederzugeben vermag.

Da das als Schillerfarben reflektierte Licht diffus ist, obwohl die Polarisation regelmäßig ist, erhält man kein Abbild einer Lichtquelle, und man kann diese Erscheinung noch nicht als erklärt ansehen. M. Born denkt an eine Art Zerstreuung des Lichtes an den großen Molekülen nach Art der Rayleighschen Theorie des Himmelsblaus.

Von mehreren Beobachtern wurde gefunden, daß die Schillerfarben bei manchen Präparaten nicht spontan auftreten, sondern erst sichtbar werden, wenn man die Gläser etwas gegeneinander verschiebt. Dies hat seinen Grund in den höchst verwickelten Absorptionserscheinungen, von denen später die Rede sein wird. Hier wollen wir nur anführen, daß aus den bisherigen Beobachtungen der Satz gefolgert werden kann: Diejenigen Farben und Polarisationszustände, welche stark absorbiert werden, werden auch als Schillerfarben reflektiert. Nun zeigen (vgl. z. B. S. 54) manche Stoffe das Absorptionsmaximum der einen Welle nicht parallel, sondern schräg zur optischen Achse. Wenn es sich dabei um beträchtliche Winkel handelt, so sind bei der normalen Lage der Elementarkristalle senkrecht zu der Schichtebene weder Absorption noch Schillerfarben zu bemerken. Diese kommen erst zum Vorschein, wenn man durch das Verschieben der Gläser die Elementarkristalle für kurze Zeit schräg stellt. Man würde also bei solchen Schillerfarben zu erwarten haben, daß sie nicht wie gewöhnlich zirkulare, sondern elliptische Polarisation zeigen, wobei die Ellipsenachse angenähert in die Richtung der Verschiebung oder senkrecht zu ihr fallen muß.

Kap. 3. **Zur Theorie der einachsigen aktiven absorbierenden Kristalle.**

Der weiteren Betrachtung der an aktiven absorbierenden flüssigen Kristallen beobachteten optischen Erscheinungen wollen wir eine Darstellung der aus der Theorie folgenden Formeln vorausschicken, welche wir größtenteils einer Abhandlung von W. Voigt [10, 11] entnehmen. Die Formeln der Voigtschen Theorie, soweit sie durchsichtige Substanzen betreffen, folgen aus der später zu besprechenden Bornschen Theorie durch Spezialisierung auf nichtpolare Moleküle.

Für nichtabsorbierende aktive Kristalle, wie z. B. Quarz, liegen

1) Ich verdanke die Mitteilung dieser Tatsache Herrn Dr. C. Foersterling.

die Verhältnisse sehr einfach. Nach Fresnels Erklärung der Drehung berühren sich die beiden Wellenflächen, welche für einachsige Kristalle eine Kugel und ein Ellipsoid sind, in der optischen Achse nicht, und außerdem sind die beiden Wellen in dieser Richtung nicht linear, sondern zirkular polarisiert. Nach Airy gehen nun diese zirkularen Schwingungen in der Weise in die beiden linearen, welche senkrecht zur Achse sich fortpflanzen, über, daß sie sich in den Zwischenrichtungen in elliptische Schwingungen mit allmählich abnehmender Elliptizität verwandeln. Die Achsen der Ellipsen liegen dabei in den Richtungen parallel und senkrecht zum Hauptschnitt. Nach W. Voigt ist die Elliptizität auch in Richtung senkrecht zur Achse nicht völlig Null, wenn auch ihr Wert sehr klein sein kann. Für absorbierende aktive Kristalle können die Verhältnisse jedoch bedeutend verwickelter sein.

Man erhält eine Darstellung der optischen Aktivität, wenn man in den Schwingungsgleichungen der Elektronen zu dem polaren Vektor der elektrischen Feldstärke einen achsialen Vektor oder dessen zeitlichen Differentialquotienten hinzufügt. Als solcher bietet sich die magnetische Feldstärke. Um der Energiegleichung zu genügen, wird die sonst in der Optik gebräuchliche Vertauschung der magnetischen Feldstärke und der Polarisation aufgegeben. Analog der elektrischen wird nunmehr die magnetische Polarisation aus der Feldstärke und „Teilpolarisationen" zusammengesetzt. Die magnetischen Teilpolarisationen sind dabei durch die zeitlichen Ableitungen der elektrischen bestimmt. Wir beschränken uns auf die Betrachtung einachsiger Kristalle. Die Konstantensysteme, mit denen in den Schwingungsgleichungen der magnetische Vektor, in den Definitionsgleichungen der magnetischen Polarisationen die elektrischen Teilpolarisationen eingeführt werden, sind durch die Energiegleichung verbunden, daher behält die Theorie von W. Voigt für einachsige Kristalle nur zwei Konstanten der Aktivität bei, welche sich auf die Richtungen parallel und senkrecht zur optischen Achse beziehen. Im Gegensatz dazu stehen die älteren Theorien und die erste Drudesche[1]), welche nur eine Konstante der Aktivität führen. Die Entdeckung von Pocklington[2]), daß bei zweiachsigen aktiven Kristallen der Rotationssinn der Drehung in beiden Achsen verschieden ist, ferner die von Voigt [10, 11] angestellten Beobachtungen über die Elliptizität der in Quarz senkrecht zur Achse fortgepflanzten Schwingungen entscheiden durchaus zu-

1) P. Drude, Gött. Nachr. S. 400, 1892.
2) Pocklington, Phil. Mag. (6) 2, 361, 1901.

gunsten der zweikonstantigen Theorie. Wir werden im folgenden (S. 45) eine neue Erscheinung (einen „Achsenkegel") kennen lernen, welche ebenfalls nur durch die zweikonstantige Theorie darstellbar ist.

§ 1. Die allgemeinen Formeln.

Wir denken uns die optische Achse des einachsigen Kristalls in die Z-Richtung des Koordinatensystems gelegt. Dann bezeichnen wir die Konstanten, die in der X- oder Y-Richtung gelten, mit dem Index 1, die in der Z-Richtung geltenden mit dem Index 3. Der Index h beziehe sich auf die h^{te} Elektronengattung. Bezeichnen wir ferner mit:

ABC die Komponenten der magnetischen Feldstärke,
XYZ „ „ „ elektrischen Feldstärke,
$\mathfrak{A}\mathfrak{B}\mathfrak{C}$ „ „ „ magnetischen Polarisation,
$\mathfrak{X}\mathfrak{Y}\mathfrak{Z}$ „ „ „ elektrischen Polarisation,
$\mathfrak{a}_h, \mathfrak{b}_h, \mathfrak{c}_h$ „ „ „ magnetischen Teilpolarisation (welche durch die Schwingung der h^{ten} Elektronengattung bewirkt wird),
$\mathfrak{x}_h, \mathfrak{y}_h, \mathfrak{z}_h$ „ „ „ elektrischen Teilpolarisation (welche durch die Schwingung der h^{ten} Elektronengattung bewirkt wird),
m_h und e_h die Masse und Ladung der h^{ten} Elektronengattung,
x_h, y_h, z_h die Elongationen der Elektronen, N_h ihre Anzahl in der Volumeneinheit,
h_{h1} und h_{h3} die Reibungskonstanten,
k_{h1} und k_{h3} die Konstanten der quasielastischen Kraft,
d_{h1} und d_{h3} die beiden Parameter der Aktivität,

dann sind die Schwingungsgleichungen der Elektronen h:

$$\begin{aligned} m_h \frac{\partial^2 x_h}{\partial t^2} + h_{h1} \frac{\partial x_h}{\partial t} + k_{h1} x_h + d_{h1} \frac{\partial A}{\partial t} &= e_h X, \\ m_h \frac{\partial^2 y_h}{\partial t^2} + h_{h1} \frac{\partial y_h}{\partial t} + k_{h1} y_h + d_{h1} \frac{\partial B}{\partial t} &= e_h Y, \\ m_h \frac{\partial^2 z_h}{\partial t^2} + h_{h3} \frac{\partial z_h}{\partial t} + k_{h3} z_h + d_{h3} \frac{\partial C}{\partial t} &= e_h Z. \end{aligned} \tag{1}$$

Die Definition der Polarisationen:

$$\begin{aligned} \mathfrak{X} &= X + \sum \mathfrak{x}_h = X + 4\pi \sum N_h e_h x_h; \\ \mathfrak{Y} &= Y + \sum \mathfrak{y}_h = Y + 4\pi \sum N_h e_h y_h; \\ \mathfrak{Z} &= Z + \sum \mathfrak{z}_h = Z + 4\pi \sum N_h e_h z_h; \end{aligned} \tag{2a}$$

$$\begin{aligned}
\mathfrak{A} &= A + \sum \mathfrak{a}_h = A + 4\pi \sum N_h d_{h1} \frac{\partial x_h}{\partial t}, \\
\mathfrak{B} &= B + \sum \mathfrak{b}_h = B + 4\pi \sum N_h d_{h1} \frac{\partial y_h}{\partial t}, \qquad (2\text{b}) \\
\mathfrak{C} &= C + \sum \mathfrak{c}_h = C + 4\pi \sum N_h d_{h3} \frac{\partial z_h}{\partial t}.
\end{aligned}$$

Die **Maxwellschen** Gleichungen, wenn v die Lichtgeschwindigkeit ist:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial C}{\partial y} - \frac{\partial B}{\partial z}\right), & \frac{\partial \mathfrak{A}}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial Y}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y}\right), \\
\frac{\partial \mathfrak{Y}}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial A}{\partial z} - \frac{\partial C}{\partial x}\right), \quad (3) & \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial X}{\partial z}\right), \quad (4) \\
\frac{\partial \mathfrak{Z}}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial B}{\partial x} - \frac{\partial A}{\partial y}\right), & \frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial t} &= v\left(\frac{\partial X}{\partial y} - \frac{\partial Y}{\partial x}\right).
\end{aligned}$$

Aus diesen fünf Gleichungstripeln für die sechs Komponententripel eliminieren wir nach Integration die fünf Vektoren außer der elektrischen Feldstärke XYZ. Die Lösungen sind ebene Wellen, deren Normale (N) wir in die XZ-Ebene legen. Ihre Richtungskosinus sind dann:

$$\begin{aligned}
\alpha &= \cos(NX) = \sin\varphi, \\
\beta &= 0, \\
\gamma &= \cos(NZ) = \cos\varphi.
\end{aligned}$$

Die Form der Lösungen ist daher:

$$\mathfrak{B} = V e^{i\nu\left(t - \frac{x\alpha + z\gamma}{\omega}\right)},$$

wo $\nu = \frac{2\pi}{\tau}$ die Frequenz und ω die Geschwindigkeit der Welle im Medium ist. Daher ist $\frac{v}{\omega} = \mathfrak{n} = n + in\varkappa$, der komplexe Brechungsindex.

So folgt aus (3)

$$\begin{aligned}
\mathfrak{X} &= +\mathfrak{n}\gamma B, \\
\mathfrak{Y} &= \mathfrak{n}(\alpha C - \gamma A), \qquad (5) \\
\mathfrak{Z} &= -\mathfrak{n}\alpha B,
\end{aligned}$$

aus (4) und (2b)

$$\begin{aligned}
\mathfrak{A} &= A + 4\pi i\nu \sum N_h d_{h1}\, x_h = -\mathfrak{n}\gamma Y, \\
\mathfrak{B} &= B + 4\pi i\nu \sum N_h d_{h1}\, y_h = -\mathfrak{n}(\alpha Z - \gamma X), \qquad (6) \\
\mathfrak{C} &= C + 4\pi i\nu \sum N_h d_{h3}\, z_h = +\mathfrak{n}\alpha Y.
\end{aligned}$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$\begin{aligned} D_{h1} &= k_{h1} + i\nu h_{h1} - m_h \nu^2, \\ D_{h3} &= k_{h3} + i\nu h_{h3} - m_h \nu^2, \end{aligned} \tag{7}$$

so folgt aus (1)

$$\begin{aligned} x_h D_{h1} + i\nu d_{h1} A &= e_h X, \\ y_h D_{h1} + i\nu d_{h1} B &= e_h Y, \\ z_h D_{h3} + i\nu d_{h3} C &= e_h Z. \end{aligned} \tag{8}$$

Die aus (6) folgenden Werte ABC setzen wir in (8) ein, wobei wir die in den d_h quadratischen Glieder fortlassen:

$$\begin{aligned} x_h D_{h1} &= e_h X + i\nu\mathfrak{n} d_{h1} \gamma Y, \\ y_h D_{h1} &= e_h Y + i\nu\mathfrak{n} d_{h1} (\alpha Z - \gamma X), \\ z_h D_{h3} &= e_h Z - i\nu\mathfrak{n} d_{h3} \alpha Y. \end{aligned}$$

Wir setzen dies in die Ausdrücke für die elektrischen Polarisationen (2 a) ein und führen die Abkürzungen ein:

$$\begin{aligned} \mathfrak{n}_{01}^2 &= 1 + 4\pi \sum \frac{N_h e_h^2}{D_{h1}} \\ \mathfrak{n}_{03}^2 &= 1 + 4\pi \sum \frac{N_h e_h^2}{D_{h3}}, \end{aligned} \tag{9}$$

welche die Brechungsindizes bei fehlender Aktivität darstellen würden, und:

$$\delta_1 = 4\pi\nu \sum \frac{N_h e_h d_{h1}}{D_{h1}}; \quad \delta_3 = 4\pi\nu \sum \frac{N_h e_h d_{h3}}{D_{h3}}, \tag{10}$$

Die Größen $\mathfrak{n}_{01}$; $\mathfrak{n}_{03}$; δ_1 und δ_3 sind im allgemeinen komplex.

Wir erhalten:

$$\begin{aligned} \mathfrak{X} &= \mathfrak{n}_{01}^2 X + i\mathfrak{n}\delta_1 \gamma Y, \\ \mathfrak{Y} &= \mathfrak{n}_{01}^2 Y + i\mathfrak{n}\delta_1 (\alpha Z - \gamma X), \\ \mathfrak{Z} &= \mathfrak{n}_{03}^2 Z - i\mathfrak{n}\delta_3 \alpha Y. \end{aligned} \tag{11}$$

Ferner setzen wir die aus (8) folgenden Werte x_h, y_h, z_h in (6) ein und erhalten:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A} &= A + iX\delta_1 = -\mathfrak{n}\gamma Y, \\ \mathfrak{B} &= B + iY\delta_1 = -\mathfrak{n}(\alpha Z - \gamma X), \\ \mathfrak{C} &= C + iZ\delta_3 = +\mathfrak{n}\alpha Y. \end{aligned} \tag{12}$$

Aus (5) und (11) eliminieren wir $\mathfrak{X}\mathfrak{Y}\mathfrak{Z}$ und dann mit Hilfe von (12) ABC. So erhalten wir:

$$\begin{aligned} X(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}^2\gamma^2) + Yi\mathfrak{n}\gamma 2\delta_1 + Z\mathfrak{n}^2\alpha\gamma &= 0, \\ -Xi\mathfrak{n}\gamma 2\delta_1 + Y(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}^2) + Zi\mathfrak{n}\alpha(\delta_1 + \delta_3) &= 0, \\ X\mathfrak{n}^2\alpha\gamma - Yi\mathfrak{n}\alpha(\delta_1 + \delta_3) + Z(\mathfrak{n}_{03}^2 - \mathfrak{n}^2\alpha^2) &= 0. \end{aligned} \tag{13}$$

Eliminiert man hieraus XYZ, so folgt die sehr komplizierte

Gleichung für den komplexen Brechungsindex $\mathfrak{n}$ als Funktion des Winkels φ. Man erhält:

$$(\mathfrak{n}_{01}^2-\mathfrak{n}^2)[\mathfrak{n}_{01}^2\mathfrak{n}_{03}^2-\mathfrak{n}^2(\alpha^2\mathfrak{n}_{01}^2+\gamma^2\mathfrak{n}_{03}^2)]=\mathfrak{n}^2\alpha^2(\delta_1+\delta_3)^2(\mathfrak{n}_{01}^2-\mathfrak{n}^2\gamma^2)$$
$$+4\mathfrak{n}^2\gamma^2\delta_1^2(\mathfrak{n}_{03}^2-\mathfrak{n}^2\alpha^2)+4\mathfrak{n}^4\alpha^2\gamma^2\delta_1(\delta_1+\delta_3). \tag{14}$$

Da die Gleichung (14) für eine allgemeine Diskussion zu kompliziert ist, betrachten wir die zwei speziellen Fälle, daß die Wellen sich parallel und senkrecht zur optischen Achse fortpflanzen.

§ 2. Wellennormale parallel zur optischen Achse.

Hier gilt $\alpha=0$; $\gamma=1$.

Dann wird (13):

$$\begin{aligned} X(\mathfrak{n}_{01}^2-\mathfrak{n}^2)+Yi2\mathfrak{n}\delta_1 &=0,\\ -X2i\mathfrak{n}\delta_1+Y(\mathfrak{n}_{01}^2-\mathfrak{n}^2)&=0,\\ Z&=0.\end{aligned}$$

Die Schwingungen sind sonach transversal.

Eliminiert man aus den beiden ersten Gleichungen X und Y, so folgt für $\mathfrak{n}$:

$$\mathfrak{n}^2=\mathfrak{n}_{01}^2\mp 2\mathfrak{n}\delta_1. \tag{15}$$

Zugleich ergibt sich für das Verhältnis der Amplituden, welches die Schwingungsform der Wellen angibt:

$$\frac{Y^2}{X^2}=-1 \text{ oder } Y=\pm iX. \tag{16}$$

Dies besagt bekanntlich, daß sich in Richtung der Achse zwei zirkulare Schwingungen fortpflanzen. Dabei entspricht das positive Vorzeichen einer links (positiv-)rotierenden Schwingung. In dem mit δ_1 multiplizierten Gliede von (15) kann man meistens $\mathfrak{n}$ mit $\mathfrak{n}_{01}$ vertauschen und erhält dann in Annäherung

$$\left.\begin{aligned} &\text{für } X_+=+iY_+ \;:\; \mathfrak{n}_+^2=\mathfrak{n}_{01}^2+2\mathfrak{n}_{01}\delta_1,\\ &\text{für } X_-=-iY_- \;:\; \mathfrak{n}_-^2=\mathfrak{n}_{01}^2-2\mathfrak{n}_{01}\delta_1.\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

Die Differenz $\mathfrak{n}_- - \mathfrak{n}_+$, deren reellem Teil die Drehung der Polarisationsebene proportional ist, liefert also:

$$\chi=\mathfrak{n}_- - \mathfrak{n}_+ = \mathfrak{n}_r - \mathfrak{n}_l = -2\delta_1. \tag{18}$$

Ein komplexer Wert von χ besagt, daß beide Wellen wegen ihrer verschiedenen Amplituden sich nicht zu linearem Licht zusammensetzen, sondern zu elliptischem, bei welchem die große Achse gegen das Azimut des linearen einfallenden Lichtes gedreht ist.

§ 3. Wellennormale senkrecht zur Achse ($\parallel X$).

Hier ist $\alpha=1$; $\gamma=0$.

Dann liefert (13):

$$X = 0,$$
$$Y(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}^2) + Zi\mathfrak{n}(\delta_1 + \delta_3) = 0,$$
$$-Yi\mathfrak{n}(\delta_1 + \delta_3) + Z(\mathfrak{n}_{03}^2 - \mathfrak{n}^2) = 0.$$

Die Schwingungen sind wiederum transversal. Daraus erhält man die Gleichung des Brechungsindex:

$$(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}^2)(\mathfrak{n}_{03}^2 - \mathfrak{n}^2) - \mathfrak{n}^2(\delta_1 + \delta_3)^2 = 0.$$

Wir betrachten $\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}_{03}^2$ als groß neben dem Produkt zweier δ, dann folgen hieraus die beiden Werte:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{n}_1^2 &= \mathfrak{n}_{01}^2 + \frac{\mathfrak{n}_{01}^2(\delta_1 + \delta_3)^2}{\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}_{03}^2}, \\ \mathfrak{n}_2^2 &= \mathfrak{n}_{03}^2 - \frac{\mathfrak{n}_{03}^2(\delta_1 + \delta_3)^2}{\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}_{03}^2}. \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Die Abweichung von $\mathfrak{n}_1$ und $\mathfrak{n}_2$ gegen die Brechungsindizes $\mathfrak{n}_{01}$ und $\mathfrak{n}_{03}$ inaktiver Kristalle, welche die Aktivität verursacht, ist als zweiter Ordnung in $(\delta_1 + \delta_3)$ meistens klein. Ist noch $\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03}$ klein neben $\mathfrak{n}_{01}$ und $\mathfrak{n}_{03}$, so können wir in Annäherung schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{n}_1 &= \mathfrak{n}_{01} + \frac{(\delta_1 + \delta_3)^2}{4(\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03})}, \\ \mathfrak{n}_2 &= \mathfrak{n}_{03} - \frac{(\delta_1 + \delta_3)^2}{4(\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03})}. \end{aligned}\right\} \quad (20)$$

Für die Schwingungsformen erhält man in derselben Annäherung, welche für (19) und (20) eingeführt wurde:

$$\left.\begin{aligned} \frac{Z_1}{Y_1} &= \frac{\mathfrak{n}_{01}(\delta_1 + \delta_3)}{i(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}_{03}^2)} = \frac{-i(\delta_1 + \delta_3)}{2(\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03})}, \\ \frac{Y_2}{Z_2} &= \frac{\mathfrak{n}_{03}(\delta_1 + \delta_3)}{i(\mathfrak{n}_{01}^2 - \mathfrak{n}_{03}^2)} = \frac{-i(\delta_1 + \delta_3)}{2(\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03})}. \end{aligned}\right\} \quad (21)$$

In Wellenlängengebieten, in welchen keine Absorption stattfindet, wie bei Quarz im sichtbaren Spektrum, sind $\mathfrak{n}_{01}$, $\mathfrak{n}_{03}$, δ_1 und δ_3 als reell zu betrachten. Dann besagen die Gleichungen (21), daß sich senkrecht zur optischen Achse zwei elliptisch polarisierte Schwingungen fortpflanzen, mit verschiedenem Rotationssinn und gekreuzt liegenden großen Achsen, welche in den Koordinatenachsen liegen, also parallel und senkrecht zum Hauptschnitt. Sind $(\delta_1 + \delta_3)$ und $(\mathfrak{n}_{01} - \mathfrak{n}_{03})$ positiv, so gibt die erste Gleichung eine positiv, die zweite eine negativ rotierende Schwingung; ist eine der beiden Größen negativ, so gilt das Umgekehrte. Sind die genannten Größen dagegen komplex, so hat man die Ausdrücke (21) auf die Form zu bringen:

$$\frac{Y}{Z} = i\Delta = i\left\{\Delta' + i\,\Delta''\right\}.$$

Dann haben wir zwei elliptische Schwingungen, deren große Achsen um den Winkel φ aus den Lagen parallel und senkrecht zum Hauptschnitt gedreht sind. Es ist dann

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{-2\Delta''}{1 - |\Delta|^2} \quad \text{und} \quad \sin\psi = \pm \frac{2\Delta'}{1 - |\Delta|^2},$$

wenn man das Verhältnis der großen zu der kleinen Ellipsenachse mit $\operatorname{tg}\psi$ bezeichnet.

In Kap. 1 sahen wir, daß bei den bisher untersuchten flüssigkristallinischen Substanzen auffallenderweise niemals irgendwelche Absorption in Richtung senkrecht zur Achse gefunden wurde. Es würde daher von großem Interesse sein, wenn solche Substanzen noch aufgefunden würden, bei welchen die von der Theorie angezeigte Elliptizität beobachtbare Werte annimmt.

Diese Elliptizität gibt nun eine Entscheidung über die Zulässigkeit der ein- oder zweikonstantigen Theorien der Aktivität. Denn bei den ersteren steht an Stelle des Aggregates $\delta_1 + \delta_3$ nur δ. In diesem Falle lauten die Formeln (18) und (21) bei merklicher Durchsichtigkeit:

$$n_- - n_+ = -\delta; \quad \frac{iZ}{Y} = \frac{\delta}{2(\mathfrak{n}_1 - \mathfrak{n}_3)}.$$

Diese Formeln erlauben, aus der Drehung parallel zur Achse die Elliptizität des senkrecht zu derselben fortgepflanzten Lichtes zu berechnen. Diese Prüfung ist von W. Voigt für Quarz angestellt worden. Es ist für diese Substanz: $n_- - n_+ = -0{,}000071$; $n_1 - n_3 = 0{,}0091$. Daraus folgt $iZ/Y = 0{,}0039$. Nach den sorgfältigen Beobachtungen von W. Voigt ist jedoch $iZ/Y = 0{,}0017$, was also zugunsten der zweikonstantigen Theorie entscheidet. Nach dieser ergibt sich dann bei Quarz $\delta_1 = 0{,}000035$ und $\delta_3 = 0{,}000004$. Mit dieser Theorie ist jeder Wert der Elliptizität senkrecht zur Achse verträglich. Bei den viel größeren Werten δ_1, welche sich für die flüssig-kristallinischen Substanzen infolge ihrer bis tausendmal größeren Drehung ergeben, müßte die Elliptizität senkrecht zur Achse nach der einkonstantigen Theorie ganz enorme Werte annehmen. So würde z. B. bei Cyanester aus der Drehung $iZ/Y = 0{,}3$ folgen, während die Beobachtung des Verf. [42, 53] Werte von ungefähr 0,01 ergab, welche also ebenfalls nur mit der zweikonstantigen Theorie verträglich sind und zeigen, daß nahezu $\delta_1 = -\delta_3$ ist. Auch die Drehung der großen Ellipsenachse war so klein, daß sie an der Grenze der Beobachtungsgenauigkeit lag. Die bezüglichen Beobachtungen ließen sich mit der S. 12 geschilderten Abbe-

schen Prismenanordnung machen, da das Licht zwischen beiden Grenzen der Totalreflexion nur von dem einen Strahle herrührt, dessen Polarisationszustand in bekannter Weise gemessen werden kann.

§ 4. Wellennormale schräg zur optischen Achse.

Auf eine sehr interessante Möglichkeit hat W. Voigt in der Abhandlung [10] hingewiesen. Wenn nämlich δ_1 das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie $(\delta_1 + \delta_3)$, so müssen sich die Wellenflächen der beiden Wellen zwischen der Richtung parallel zur Achse und senkrecht dazu einmal durchsetzen. Es sei z. B. bei positivem $n_1 - n_3$, also bei einem negativ-doppelbrechenden Kristall und bei positivem δ_1, also bei negativer Drehung parallel zur Achse, die Größe $(\delta_1 + \delta_3)$ negativ, d. h. es habe δ_3 das entgegengesetzte Vorzeichen wie δ_1 und sei dabei dem absoluten Betrage nach größer. Dann gibt die erste der Gleichungen (21) eine negativ, die zweite eine positiv rotierende Welle. Entsprechend hat nach (19) in Richtung senkrecht zur Achse die negative Welle den größeren Brechungsindex $(n_-^{\perp} > n_+^{\perp})$. Da nun parallel zur Achse die Drehung, mithin $n_-^{||} - n_+^{||}$ negativ sein soll, so ist $n_+^{||} > n_-^{||}$. Mithin muß eine Richtung zwischen 0^0 und 90^0 gegen die optische Achse existieren, bei welcher $n_- = n_+$ ist. Da nun bei einem einachsigen Kristall alle Eigenschaften rotationssymmetrisch um die Achse sind, muß ein Kegel solcher Richtungen existieren, den man wegen der dortselbst fehlenden Doppelbrechung einen Achsenkegel nennen kann. Diese Verhältnisse sind nun gerade bei Cyanester realisiert. Während senkrecht zur Achse für alle Farben $n_o > n_e$ also $n_- > n_+$ ist, so kehrt parallel der Achse die Drehung, also $n_- - n_+$, das Vorzeichen im Gelb um, es ist parallel der Achse für Rot $n_- > n_+$, für Blau jedoch $n_+ > n_-$. Für alle Farben, welche auf der violetten Seite des Spektrums liegen, müssen sich die Flächen des Brechungsindex schneiden. (Die Zuordnung $n_o = n_-$ ergibt sich aus den in Kap. 4 geschilderten Beobachtungen.) Fig. 21 stellt schematisch diese Verhältnisse dar für je eine Farbe auf der Seite nach dem Rot und nach dem Violett von dem Absorptionsstreifen zu.

Eine genauere theoretische Untersuchung dieser interessanten Verhältnisse ist in einer ausführlichen Diskussion der Voigtschen Theorie von C. Foersterling [48] gegeben. Um die Fortpflanzung des Lichtes in Richtungen schräg zur optischen Achse zu berechnen, muß man berücksichtigen, daß die elektrische und magnetische Feldstärke nicht transversal schwingen, im Gegensatz zu den Polarisationen. Foersterling

behält daher bei der Elimination die magnetische Polarisation bei und treibt dabei die Annäherung in bezug auf die Aktivitätskonstanten noch etwas weiter, da bei den flüssigen Kristallen diese keineswegs so klein sind, wie es bei den bisher bekannten festen aktiven Kristallen der Fall ist. Von einer ausführlichen Wiedergabe seiner Rechnungen müssen wir hier Abstand nehmen. Sie haben besonders den Zweck, die Verhältnisse an dem singulären Punkte klarzustellen, an welchem sich die beiden Wellenflächen durchsetzen. Es hat sich gezeigt, daß

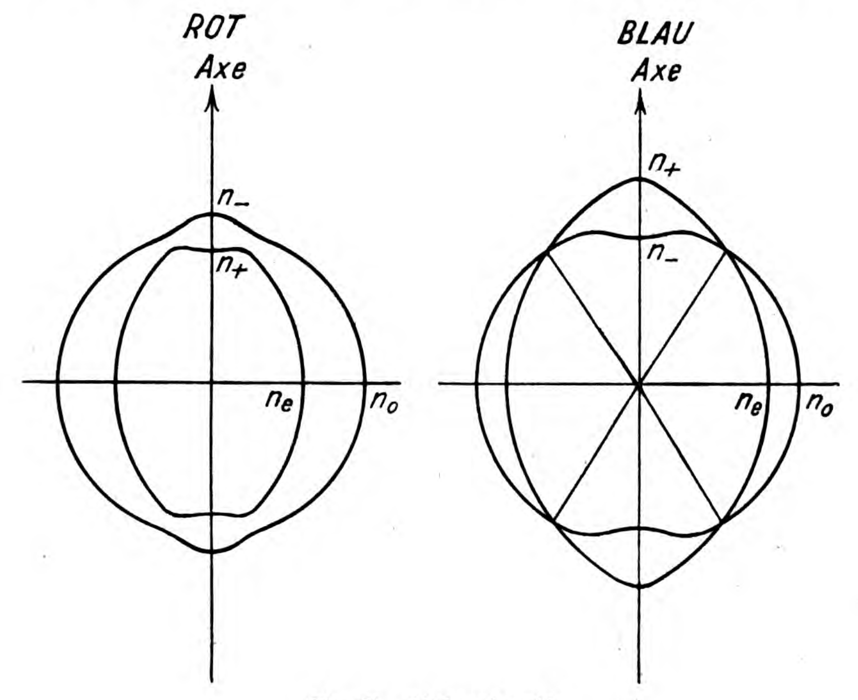


Fig. 21. (Achsenkegel.)

für manche Farben das oben geschilderte Verhalten eintreten kann, daß sich die Flächen des reellen Brechungsindex durchschneiden, daß es aber eine Farbe gibt, für welche die komplexen Brechungsindizes der beiden Wellen einander gleich werden. Dann ist also auch die Absorption beider Wellen in dieser Richtung dieselbe, so daß sich der Kristall in diesem Kegel von Richtungen durchaus verhält wie ein isotroper Körper.

Während bei nichtabsorbierenden aktiven einachsigen Kristallen, wie Quarz, die Schwingungsform der beiden Wellen elliptisch ist, in der

Weise, daß die große Achse der magnetischen Schwingung der ordentlichen Welle im Hauptschnitt, die der außerordentlichen senkrecht zu demselben liegt, sind die Ellipsenachsen, wie wir oben sahen, bei absorbierenden Kristallen aus diesen Richtungen herausgedreht, denn die Verhältnisse der Amplituden können in Richtung senkrecht zur Achse einen komplexen Wert annehmen (Formel 21). Ähnliches gilt auch für die Wellenfortpflanzung schräg zur Achse. Die Winkel, um welche die Ellipsenachsen gedreht sind, sind für beide Wellen in Annäherung entgegengesetzt gleich, die Verhältnisse der großen zur kleinen Achse jeder Ellipse sind einander fast gleich. Die genaue Beziehung, welche die Abhängigkeit dieser Größen vom Winkel gegen die optische Achse darstellt, ist jedoch sehr kompliziert.

In der genannten Abhandlung hat Foersterling gezeigt, daß das Gleichwerden der komplexen Brechungsindizes beider Wellen nur so stattfinden kann, daß die Ellipsen dabei zu Geraden degenerieren, und daß das Azimut derselben das gleiche ist, und zwar 45° gegen den Hauptschnitt.

Es ist auch der Fall möglich, daß die Wellenflächen sich zweimal durchsetzen, so daß ein ringförmiges Gebiet entsteht, in welchem die beiden Wellen ihren Rotationssinn vertauschen, wobei ihre Schwingungsform durch die lineare hindurchgeht.

§ 5. Dispersion parallel der Achse.

Wir betrachten noch die Dispersion der Drehung und der Absorption in Richtung parallel zur Achse. Die Formel (15) lautete, unter Berücksichtigung von (9) und (10):

$$\mathfrak{n}^2_{\pm} = \mathfrak{n}^2_{01} \pm 2\mathfrak{n}\delta_1$$

$$= 1 + 4\pi \sum \frac{N_h e_h^2}{D_{h1}} \pm 8\pi\nu \sqrt{1 + 4\pi \sum \frac{N_h e_h^2}{D_{h1}}} \cdot \sum \frac{N_h e_h d_{h1}}{D_{h_1}},$$

wo $D_{h1} = k_{h1} - m_h \nu^2 + i\nu h_{h1}$ ist. Dividieren wir D_{h1} durch m_h, so ist $\nu^2_{0h1} = k_{h1}/m_h$ die Eigenfrequenz der h^{ten} Elektronenart und $\nu'_{h1} = h_{h1}/m_h$ die Dämpfungskonstante derselben, welche die Dimension einer Frequenz hat. Wir nehmen nun an, daß nur eine aktive Elektronengattung vorhanden sei, während die Eigenschwingungen aller anderen Elektronen weit entfernt liegen mögen. Dann zieht man aus den Summen den Anteil der betrachteten Elektronenart heraus und bezeichnet den übrigbleibenden Teil der Summen mit Σ'. Die Indizes 1

und h in den auf die betrachtete aktive Elektronenart bezüglichen Gliedern wollen wir fortlassen. Dann können wir schreiben:

$$\mathfrak{n}_{\pm}^2 = 1 + 4\pi\left(\frac{Ne^2}{D} + \sum{}' \frac{N_h e_h^2}{D_h}\right) \pm \frac{8\pi Ne\nu d}{D} \sqrt{1 + 4\pi\left(\frac{Ne^2}{D} + \sum{}' \frac{N_h e_h^2}{D_h}\right)}.$$

Die Größe $\sqrt{1 + 4\pi \sum{}' \frac{N_h e_h^2}{D_h}} = n_0$ stellt den Brechungsindex dar, welcher ohne die betrachtete Elektronengattung herrschen würde, und welchen wir als reell betrachten können. In dem mit der voraussichtlich kleinen Größe $\frac{d}{D}$ multiplizierten Gliede wollen wir unter der Wurzel Ne^2/D fortlassen, obwohl diese Annäherung etwas grob ist. Dann folgt:

$$\mathfrak{n}_{\pm}^2 = n_0^2 + \frac{4\pi Ne}{m(\nu_0^2 - \nu^2 + i\nu\nu')}\left\{e \pm 2\nu n_0 d\right\}.$$

Ferner setzen wir $\mathfrak{n}_{\pm}^2 - n_0^2 = 2n_0(\mathfrak{n}_{\pm} - n_0)$, wodurch sich ergibt:

$$\mathfrak{n}_{\pm} = n_0 + \frac{2\pi Ne\{e \pm 2\nu n_0 d\}}{m n_0 (\nu_0^2 - \nu^2 + i\nu\nu')}.$$

Da $\mathfrak{n}_{\pm} = n_{\pm} + i(n\varkappa)_{\pm}$ ist, so erhalten wir durch Trennung des reellen und imaginären Teiles:

$$n_{\pm} = n_0 + \frac{2\pi Ne\{e \pm 2\nu n_0 d\}(\nu_0^2 - \nu^2)}{m n_0 \{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2\}}, \tag{22}$$

$$n\varkappa_{\pm} = \frac{2\pi Ne\nu\nu'\{e \pm 2\nu n_0 d\}}{m n_0 \{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2\}}. \tag{23}$$

Für die Dispersion der Drehung ergibt sich danach, wenn ϑ die Drehung in Graden pro 1 mm Schichtdicke, und $c = 3 \cdot 10^{11}$ mm/sec die Lichtgeschwindigkeit ist:

$$\vartheta = \frac{90\nu(n_- - n_+)}{\pi c} = \frac{-360 Ne d\nu^2(\nu_0^2 - \nu^2)}{c m \{(\nu_0^2 - \nu^2)^2 + \nu^2\nu'^2\}}. \tag{24}$$

Diese Formeln gestatten eine Prüfung an den vorliegenden Beobachtungen. Besonders einfach gestaltet sich diese, wenn man den Quotienten aus der Differenz der beiden Absorptionsindizes (dem Pleochroismus) und der Drehung bildet:

$$\frac{n\varkappa_- - n\varkappa_+}{n_- - n_+} = \frac{\nu\nu'}{\nu_0^2 - \nu^2}. \tag{25}$$

Formel (24) und (25) hat auch Natanson [8, 18] aus Drudes zweiter Theorie gefolgert. (24) findet er in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen von Cotton [2] an Lösungen von Chrom-Kalium-Tartrat. Aus (25) und (24) lassen sich in einfacher Weise die Konstanten ν', ν_0. und $Ne\,d/m$ berechnen, wobei man noch meist in (24) im Nenner $\nu^2\nu'^2$ vernachlässigen kann. Aus (24) sieht man, daß beim Fortschreiten in der Skala der Frequenzen die Drehung im Absorptionsstreifen $\nu = \nu_0$ ihr Vorzeichen umkehrt und dem Betrage nach dort sehr stark anwächst. Ihr Unendlichwerden wird jedoch durch die Dämpfung verhindert, die Drehung geht von großen positiven zu negativen Werten dadurch über, daß sie bei $\nu = \nu_0$ gleich Null wird, was sich jedoch wegen der dort herrschenden Absorption der Beobachtung entziehen kann. Die Drehung hat auf jeder Seite vom Absorptionsstreifen einen Extremwert, wobei derjenige auf der Seite der größeren Frequenzen der größere ist. Dies entspricht den auf S. 30 und 34 wiedergegebenen Beobachtungen an flüssig-kristallinischen Substanzen und den Beobachtungen von Tschugaeff [43, 44, 54] bei welchen die Dispersionskurve der Drehung im Absorptionsstreifen wegen seiner geringeren Stärke nicht unterbrochen ist.

Die flüssigen Kristalle sind zwar wegen ihrer ungeheuren Aktivität besonders geeignet zur Prüfung der Formeln, jedoch sind wegen der experimentellen Schwierigkeiten die bisherigen Messungen nicht genau genug, um eine Prüfung der Theorie zu gestatten. Es sind nur bei Cyanester [42, 53] sowohl Drehung wie Absorption gemessen worden. Die Absorptionskurve für die Temperatur 75° (Fig. 19) wird durch (23) ausgezeichnet dargestellt. Etwas weniger gut läßt sich die Drehung für 75° (Fig. 16) durch (24) wiedergeben. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß einerseits unsere Annäherungen etwas grob sind und daß andererseits vermutlich im Ultraviolett liegende Absorptionen, welche wegen des Faktors n im zweiten Gliede von (15) die Drehung beeinflussen, nicht berücksichtigt wurden. So stimmen die Konstanten, welche man für die beiden Gleichungen aus den Beobachtungen erhält, nicht völlig überein. Es ergibt sich aus (23):

$$-4\pi\,Ne\,d/m = 0{,}0084 \cdot 10^{15}$$
$$\nu_0 = 3{,}307 \cdot 10^{15} \text{ oder } \lambda_0 = 570\ \mu\mu$$
$$\nu' = 0{,}35 \cdot 10^{15}$$

und aus (24):

$$-4\pi\,Ne\,d/m = 0{,}0264 \cdot 10^{15}$$
$$\nu_0 = 3{,}50 \cdot 10^{15} \text{ oder } \lambda_0 = 540\ \mu\mu$$
$$\nu' = 0{,}234 \cdot 10^{15}.$$

Der Maximalwert der Drehung berechnet sich daraus zu $\vartheta = -41000^0$ für $\nu = 3{,}63 \cdot 10^{15}$. Es zeigt sich für ν' ein sehr hoher Wert, der ungefähr das Dreitausendfache des Wertes für die D-Linien des *Na*-Dampfes beträgt und seine Wirkung darin äußert, daß die Absorptionskurve sich über das ganze sichtbare Spektrum erstreckt.

Was den Pleochroismus der Absorption betrifft, so sieht man aus (23), daß theoretisch beide Wellen angenähert zugleich an der Stelle $\nu = \nu_0$ ein Maximum der Absorption haben, welches jedoch sehr verschieden hoch sein kann. Daß beide Absorptionsstreifen die gleiche Lage haben, unterscheidet die natürliche von der magnetischen Aktivität, denn dort tritt das mit dem $\pm$ Vorzeichen versehene Zusatzglied additiv neben $\nu_0^2 - \nu^2$ im Nenner auf, weshalb die Minima des Nenners dort für beide Wellen bei verschiedenen ν liegen.

Ist d/m negativ, so ist $n\varkappa_- > n\varkappa_+$, was bei Cyanester zutrifft. Dort ist sogar $n\varkappa_+$ fast gleich Null. Dies würde in Annäherung besagen, daß $e = -2\nu_0 n_0 d$. Hieraus ergibt sich das Vorzeichen von e auffälligerweise positiv. Analoges hat Wood[1]) bei der magnetischen Drehung des Natriumdampfes beobachtet. Man darf daraus nach Voigt[2]) jedoch noch nicht schließen, daß positive Elektronen die Träger der Eigenschwingungen sind.

§ 6. Quadrantenfärbung.

Bei der Beobachtung von ebenen Schichten aktiver absorbierender flüssiger Kristalle im konvergenten Licht und, was bis zu einem gewissen Grade analog ist, von kugeligen Tropfen oder linsenförmigen Schichten im parallelen Licht, hat zuerst O. Lehmann [4, 6], dann Vorländer [46] und andere die sogenannte Quadratanfärbung gefunden. Vorländer und Huth haben in [62] schöne farbige Photographien der Erscheinung im konvergenten Licht gegeben. W. Voigt [55, 73, 74] hat diesen Beobachtungen mehrere Abhandlungen gewidmet, von deren Resultaten wir einiges wiedergeben.

Man sieht erstens bei Anwendung gekreuzter Polarisatoren die kugeligen Tropfen von z. B. *p*-Azoxyphenetol mit einem Achsenkreuz, wobei die Quadranten zwischen den Kreuzarmen abwechselnd weiß und gelblich gefärbt sind, d. h. im blauen Licht abwechselnd hell und dunkel sind. Entfernt man einen der Nikols, so bleibt die Erscheinung unverändert. Zweitens beobachtet man, daß die Quadranten ihre Fär-

1) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 15, 270, 1908.
2) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, S. 157, 1908.

bung vertauschen, wenn man statt des Polarisators den Analysator anwendet, dessen Orientierung aber dieselbe ist wie die des Polarisators war.

Drittens sieht man bei dem linsenförmigen Präparat, welches die Ringe gleicher Drehung zeigt, bei manchen Substanzen, wenn nur ein Nikol verwendet wird, jedoch Analysator oder Polarisator in gleicher Orientierung, gelbe Büschel, welche nahe dem Zentrum, also bei kleinen Schichtdicken, die Schwingungsrichtung des Nikols zu Symmetrielinien haben. Bei größeren Dicken ist diese Symmetrie nicht vorhanden, es ändert sich die Erscheinung, wenn man statt des Polarisators den Analysator verwendet.

Diese eigentümlichen und verwickelten Beobachtungen veranlaßten O. Lehmann zu der Annahme, daß die betreffenden Schichten oder Tropfen eine komplizierte Struktur besäßen. W. Voigt hat aber durch seine rechnerische Behandlung des Problems gezeigt, daß eine solche ad hoc gemachte Annahme unnötig ist, und daß alle Erscheinungen aus der Theorie der aktiven absorbierenden Kristalle sich erklären lassen.

Wir müssen uns an dieser Stelle darauf beschränken, die Endformeln seiner Ausführungen anzugeben.

Die Erscheinungen an einer planparallelen Schicht im konvergenten Licht oder an einer linsenförmigen oder kugeligen Schicht im parallelen Licht werden erhalten, indem sie für die Rechnung durch eine Kugelschale ersetzt werden, in deren Zentrum die Lichtquelle sitzt. Es sei die einfallende Schwingung mit P bezeichnet, ferner bedeuten φ und ψ die Winkel, die der betrachtete Meridian durch die Richtung der optischen Achse mit den ebenso gelegten Schwingungsrichtungen des Polarisators und Analysators einschließt. Dann gilt für die resultierende Intensität J als Funktion des Winkels φ folgender aus einer allgemeinen Formel durch Spezialisierung gewonnene Ausdruck:

$$J = \frac{|P|^2}{|1 + \varDelta^2|^2} (F^2 + G^2)(1 + \varDelta_2 \sin 2\varphi)^2.$$

Hier sind F und G die Schwächungsfaktoren der beiden Wellen, $\varDelta$ und $\varDelta_2$ haben die auf S. 44 erläuterte Bedeutung, also ist $\varDelta_2$ für die aktive Absorption charakteristisch.

Das Glied $\varDelta_2 \sin 2\varphi$ ist im ersten und dritten Quadranten positiv, im zweiten und vierten negativ, womit die Quadrantenfärbung zwischen gekreuzten Nikols gegeben ist.

Der zweite Fall, daß nur ein Nikol vorhanden ist, wird aus der allgemeinen Formel durch Mittelbildung über φ bzw. ψ gewonnen.

Es ist, wenn J_p und J_a die Intensität bei alleiniger Verwendung des Polarisators bzw. Analysators bedeuten:

$$J_a^p = P^2 \cdot \frac{1 + |\varDelta|^2}{|1 + \varDelta^2|^2} (F^2 + G^2)(1 + \varDelta_2 \sin 2{}_\psi^\varphi).$$

Sind die Nikols gekreuzt, also $\psi = 90 - \varphi$, so sind beide Formeln identisch, es ist also gleichgültig, welcher Nikol fortgenommen wird. Werden sie aber in paralleler Orientierung benutzt, so ist $\varphi = -\psi$, dann vertauschen die Quadranten ihre Färbung, wenn statt des Polarisators der Analysator angewendet wird.

Drittens ist für sehr dünne Schichten, also z. B. für die Mitte des linsenförmigen Präparates, die allgemeine Formel in entgegengesetzter Weise wie bisher zu vereinfachen. Während in obigen Formeln die Glieder, welche den Gangunterschied Γ der beiden Wellen enthielten, wegen der Dicke der Schicht und der Inhomogenität des benutzten Lichtes vernachlässigt sind, so ist jetzt $\cos \Gamma = 1$ zu setzen. Dann folgt:

$$J_a^p = \frac{|P|^2}{|1 + \varDelta^2|^2} \left\{ F^2 + G^2 + 2\, F G \varDelta_2 \cos 2{}_\psi^\varphi \sin \Gamma \right\}.$$

Bei paralleler Orientierung der Nikols sind beide Ausdrücke identisch, die Erscheinung bleibt also dieselbe, wenn statt des Polarisators der Analysator verwendet wird. Ferner liegen $\cos 2\varphi$ und $\cos 2\psi$ symmetrisch zu der Schwingungsrichtung des betreffenden Nikols, womit die Beobachtungen im Zentrum der linsenförmigen Schicht, welche mit denen bei den Randpartien in so auffälligem Gegensatz zu stehen scheinen, ebenfalls erklärt sind.

Kap. 4. **Beobachtungen über den Polarisationszustand schräg zur Achse fortschreitender Wellen.**

Über die eigenartigen, in Kap. 3 § 3 aus der Theorie hergeleiteten Polarisationsverhältnisse in den Richtungen schräg zur optischen Achse liegen einige Beobachtungen vor, welche wir noch besprechen wollen. Bei absorbierenden Kristallen können, wie wir sahen, in der Richtung senkrecht zur Achse die Ellipsenachsen, aus dem Hauptschnitt herausgedreht sein (Formeln 21). Dasselbe gilt auch für die Richtungen schräg zur Achse. Die bezüglichen Formeln sind von C. Foersterling in der genannten Abhandlung aufgestellt, wegen ihrer großen Kompliziertheit ist jedoch ein quantitativer Vergleich mit den Beobachtungen noch nicht ausgeführt. Wir beschränken uns daher an dieser Stelle darauf, die vorliegenden Beobachtungen wiederzugeben. Leider sind

solche bisher nur an Cyanester [41, 53] ausgeführt, wo die Verhältnisse wegen der ungeheueren Aktivität dieses Stoffes allerdings besonders interessant liegen. Man kann dabei die für nicht absorbierende Kristalle übliche Beobachtungsmethode nicht verwenden. Diese besteht darin, daß man linear polarisiertes Licht eine planparallele Platte des Kristalls unter verschiedenen Einfallswinkeln durchsetzen läßt, und dann die Elliptizität des austretenden Lichtes mißt. Während man bei Quarz daraus die Schwingungsform der einzelnen Wellen berechnen kann[1]), ist dies bei Cyanester wegen der unbekannten Lage der Ellipsenachsen und der unbekannten Absorption nicht mehr der Fall. Es wurde deshalb auf einen Vorschlag von Foersterling hin die entsprechend erweiterte „Methode der uniradialen Azimute" angewendet. Wenn man auf eine Kristallplatte einen Lichtstrahl solcher Polarisation einfallen läßt, wie sich die eine der beiden Wellen im Inneren des Kristalls in der vorgegebenen Richtung fortpflanzen würde, so kommt die andere Welle nicht zustande, und der Strahl geht durch die Platte unverändert hindurch. Dies ist für linear polarisierte Schwingungen als „uniradiales Azimut" bekannt, läßt sich aber auf elliptische übertragen. Das einfallende elliptische Licht erzeugt man durch einen „elliptischen Polarisator" bestehend aus einem Nikol und einem $^1/_4\,\lambda$-Glimmerblatt. Mit diesem ist nun ein gleichartiger Analysator so gekoppelt, daß ohne den Kristall Auslöschung stattfindet. Diese wird nach Einfügung des Kristalls nur dann nicht aufgehellt, wenn die Schwingungsform einer der beiden Wellen des Kristalls mit der an dem elliptischen Polarisator eingestellten übereinstimmt. Die so einander zugeordneten Stellungen von Kristallplatte und Polarisatoren wurden aufgesucht. Mit einer einfachen photometrischen Vorrichtung wurde zugleich die Absorption der einzelnen Wellen gemessen. Die Geschwindigkeiten derselben, also die reellen Brechungsindizes, lassen sich aber auf diese Weise nicht erhalten.

In der Figurentafel 22 geben wir einen Teil der so erhaltenen Resultate wieder. Die untersuchte Platte bestand aus einer 9,4 μ dicken Schicht von Cyanester, welche zwischen zwei gute planparallele Glasplatten gefaßt und gegen die Richtung des einfallenden Lichtstrahles drehbar aufgehängt war. Die Temperatur betrug 75 ^{0} C. Es bedeutet in den Figuren:

ψ den Winkel, welcher das Achsenverhältnis der Schwingungsellipse angibt, wenn gesetzt wird: $\frac{\text{kleine Ellipsenachse}}{\text{große Ellipsenachse}} = \operatorname{tg} \psi$.

---

1) Vgl. F. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik, S. 347.

$\varphi_{\pm}$ den Winkel der großen Ellipsenachse gegen den Hauptschnitt (Einfallsebene) für die positiv bzw. negativ rotierende Welle.

α den inneren Einfallswinkel gegen die optische Achse (Plattennormale).

$n\varkappa_{\pm}$ den Absorptionsindex der negativ bzw. positiv rotierenden Welle.

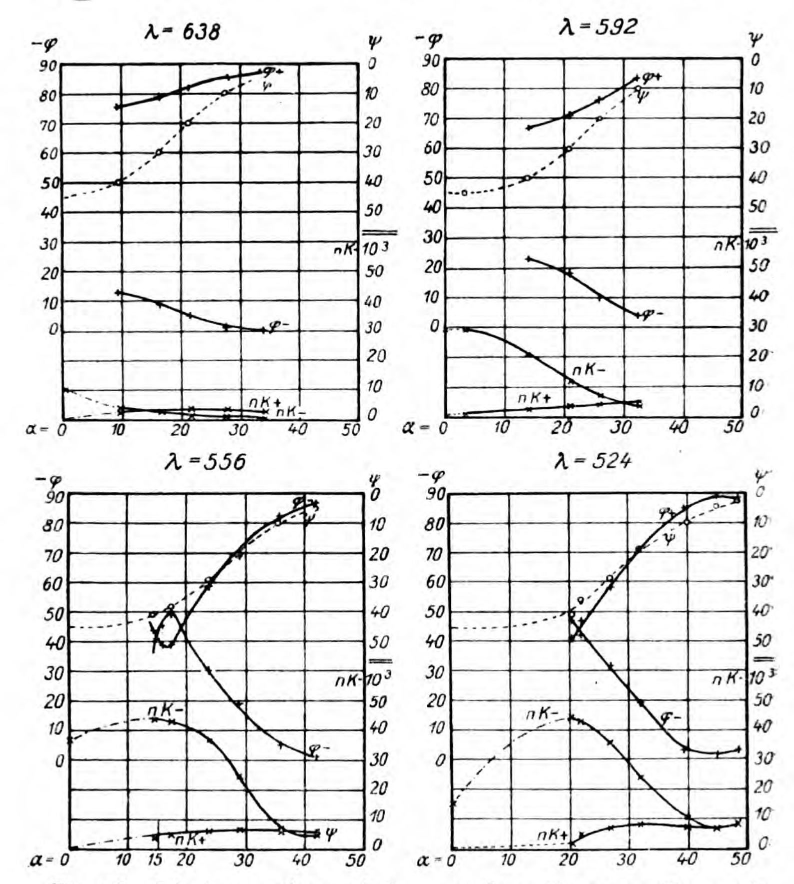


Fig. 22. Schwingungsform schräg zur Achse. Cyanester (Stumpf).

Die Figuren zeigen folgendes:

1. Während bei Quarz die Elliptizität ψ von dem Werte 45^0 bei $\alpha = 0^0$ rasch heruntersinkt und bei etwa $\alpha = 20^0$ sich dem Wert Null nähert, äußert sich die stärkere Aktivität des Cyanesters darin, daß dieser Abfall viel langsamer erfolgt. (Gestrichelte Kurven.)

2. Die Absorption der beiden Wellen ist sehr verschieden. Es

findet nicht nur parallel, sondern auch schräg zur Achse Pleochroismus statt. Für $\alpha = 0^0$ sind in die Figuren die Werte $n\varkappa$ von S. 32 nochmals eingetragen. Man erkennt, daß sehr merkwürdigerweise die maximale Absorption keineswegs bei $\alpha = 0^0$ liegt, sondern daß beide Wellen ein Maximum bei schrägen Einfallswinkeln haben können. Dies hat für die „Schillerfarben" die erwähnte Bedeutung, daß sie für manche Farben erst bei Schrägstellung der Elementarkristalle durch Verschiebung der Gläser zur Geltung kommen. Für $\alpha = 90^0$ müssen sich beide Absorptionsindizes dem Wert Null nähern, da in der Richtung senkrecht zur Achse keine Absorption bemerkt wurde. Daher hat auch $n\varkappa_+$ ein Maximum.

3. Am interessantesten ist das Verhalten der Lage φ der großen Ellipsenachse. Auf der roten Seite vom Absorptionsstreifen ($\lambda = 570$) sehen wir nur, daß die großen Achsen zunächst mehr, bei größeren α weniger aus dem Hauptschnitt ($\varphi = 0^0$) und aus der Richtung senkrecht zu ihm ($\varphi = 90^0$) herausgedreht sind, und zwar aufeinander zu. Auf der anderen Seite des Spektrums hingegen sind die Abweichungen viel größer, beide Ellipsenachsen nähern sich mit abnehmendem α, werden parallel ($\varphi_+ = \varphi_-$) und gehen schließlich durcheinander hindurch. Dieses Gleichwerden findet bemerkenswerterweise stets bei dem Werte $\varphi^+ = 45^0$ statt. In dem dritten Bilde haben wir sogar den Fall realisiert, daß die Kurven der φ sich zweimal schneiden, wovon auf S. 47 die Rede war. Das Gleichwerden der beiden großen Ellipsenachsen findet ungefähr bei demselben Einfallswinkel α statt, bei welchem $n\varkappa_-$ sein Maximum erreicht. Daraus, daß φ_- sich für große α dem Werte Null nähert, kann man schließen, daß die negativ-rotierende Welle die ordentliche ist, wovon wir S. 45 Gebrauch machten.

Da sich mit der verwendeten Methode die reellen Brechungsindizes der beiden Wellen nicht bestimmen ließen, läßt sich leider aus den Beobachtungen nicht entnehmen, bei welchem α das Gleichwerden der Brechungsindizes stattfindet, doch liegt es nahe anzunehmen, daß es bei demselben Einfallswinkel erfolgt, bei dem die beiden φ gleich werden. Jener singuläre Punkt, bei welchem außerdem auch die Absorptionen gleich werden und die Elliptizität nach der Theorie Null werden müßte, ist bei den Beobachtungen an Cyanester nicht erreicht worden, vermutlich liegt er noch mehr nach dem Violett.

Kap. 5. **Die Theorie von M. Born und ihre experimentelle Prüfung.**

Die sehr auffällige Abhängigkeit der optischen Eigenschaften flüssigkristallinischer Substanzen von der Temperatur, deren Messung wir in

den vorigen Kapiteln wiedergegeben haben, ist von der für feste Körper aufgestellten Theorie von Voigt und anderen optischen Theorien nicht umfaßt worden. Um so erfreulicher ist es daher, daß M. Born [71] in einer Durchführung einer molekulartheoretischen Auffassung mit großem Erfolg eine Erklärung der Temperaturabhängigkeit der optischen Konstanten der anisotropen Flüssigkeiten gegeben hat, welche einige Beobachtungen sehr gut darstellt, und von welcher noch manche Aufschlüsse über das Verhalten der flüssigen Kristalle zu erwarten ist.

Während meistens die Auffassung vertreten wird, daß die Wärmebewegung die Parallelstellung der Elementarkristalle nicht merklich beeinflußt, führt Born die Temperaturkoeffizienten gerade auf diesen Einfluß zurück. Es wird für die Lage der Elementarkristalle ein Verteilungsgesetz eingeführt. Dies gewinnt Born aus der Vorstellung, daß die Moleküle (oder Elementarkristalle) wegen ihrer langgestreckten Gestalt und der oft aus der chemischen Strukturformel anzunehmenden Unsymmetrie ihres Baues als Dipole aufzufassen sein. Die Kraft K, welche ein solcher Dipol mit dem Moment p von den übrigen erfährt, ist als bekannt anzusehen und es wird

$$K = E + P/3$$

gesetzt, wenn E das äußere elektrische Feld und P das Moment der Volumeneinheit ist. Bezeichnet ϑ den Winkel der Dipolachse und der Kraft K, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül in dem Winkelraum zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt:

$$dw = C e^{\frac{pK\cos\vartheta}{kT}} \sin\vartheta \, d\vartheta,$$

wo C, k bekannte Bedeutungen haben und T die absolute Temperatur bezeichnet.

Durch Betrachtungen, welche sich an die ähnliche Theorie von Langevin und Weiß über den Para- und Ferromagnetismus anschließen, wird P berechnet. Ist $\mathfrak{N}$ die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit und wird zur Abkürzung gesetzt:

$$a = \frac{pK}{kT},$$

so folgt:

$$P = p\,\mathfrak{N}\left(\mathfrak{Ctg}\, a - \frac{1}{a}\right).$$

Wirkt kein äußeres Feld, ist also $K = P/3$, so ist:

$$a = \frac{pP}{3kT}.$$

Hieraus folgt P, wenn man a aus der Gleichung

$$\frac{aT}{3\Theta} = \mathfrak{Ctg}\, a - \frac{1}{a}$$

bestimmt hat, wo

$$\Theta = \frac{\mathfrak{N} p^2}{9k}$$

gesetzt ist. Θ hat nach der vorigen Gleichung die Bedeutung einer charakteristischen Temperatur, oberhalb deren eine spontane Gleichrichtung der Moleküle unmöglich ist. Dieses Θ ist aber nicht ganz identisch mit der beobachtbaren Umwandlungstemperatur der isotropen in die erste flüssig-kristallinische Phase. Denn während nach dieser Theorie alle Eigenschaften dieser Stoffe stetig verlaufen müßten, beobachtet man am Umwandlungspunkt eine bedeutende Unstetigkeit im Verlauf der physikalischen Eigenschaften. Diese verlangt eine Unstetigkeit auch des Verteilungsgesetzes. Obwohl infolgedessen der Wert Θ nicht genau mit dem Umwandlungspunkt übereinstimmt, ist es doch in Annäherung erlaubt, aus Θ das Dipolmoment p zu berechnen. Hierfür gilt die Formel:

$$p = 1{,}25 \cdot 10^{-20} \cdot \sqrt{\frac{\mu \Theta}{\varrho}}, \qquad (1)$$

wo μ das Molekulargewicht und ϱ die Dichte des Stoffes ist.

Die Wärmebewegung wirkt also der Parallelordnung der Moleküle entgegen, und daraus folgt die Temperaturabhängigkeit sämtlicher physikalischer Eigenschaften. Für nicht-kristallinische Flüssigkeiten hat Debye die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten berechnet. Ähnlich erhält Born die Abhängigkeit sämtlicher Parameter der flüssig-kristallinischen Substanzen, insbesondere der optischen Parameter. Die Drehung und pleochroitische Absorption parallel der Achse wird berechnet und die Gleichungen der Schwingungsform und das Gesetz des Brechungsindex in Richtungen schräg zur Achse werden aufgestellt. Sie stimmen mit den phänomenologischen Ergebnissen Voigts für durchsichtige Kristalle überein[1]).

Zum Vergleich mit vorliegenden Beobachtungen eignen sich zunächst einige sehr einfache Gesetze, welche Borns Theorie geliefert hat.

Bezeichnen wir mit r die Molekularrefraktion, mit dem Index i, o, e

---

1) Nach Mitteilung von Prof. M. Born sind in der vorläufigen Veröffentlichung Borns einige optische Formeln infolge der Komplikation der molekulartheoretischen Betrachtung nicht ganz richtig herausgekommen; sie werden in einer in der Ann. d. Phys. erscheinenden Arbeit richtig gestellt werden.

die auf die isotrope und die ordentliche und außerordentliche Welle der anisotropen Phase bezüglichen Größen, so ist:

$$r = \frac{\mu}{\varrho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}.$$

Dann gilt:

$$2r_0 + r_e = 3r_i \qquad \text{(II)}$$

$$r_0 - r_i = A(1 - T/\Theta) \qquad \text{(III)}$$

$$r_e - r_i = -2A(1 - T/\Theta). \qquad \text{(IV)}$$

A ist eine Funktion der Frequenz allein, die man als molekulare Doppelbrechung bezeichnen kann. Die Molekularrefraktion der isotropen Phase ist danach der Mittelwert aus den beiden Molekularrefraktionen der kristallinischen Phasen, da man den Wert des ordentlichen Strahles mit dem doppelten Gewicht einzuführen hat. Ferner ist $r_e - r_i$ doppelt so groß als $r_0 - r_i$. Dieses letztere Resultat, das übrigens von dem Verteilungsgesetz der Molekelachsen ganz unabhängig ist, findet sich durch den Anblick der Kurven von Kap. 1, welche allerdings nur die Brechungsindizes geben, in der Nähe des Umwandlungspunktes ersichtlich angedeutet. Dasselbe Verhältnis besteht auch für den Temperaturkoeffizienten. Vor allem hat dieser für beide Strahlen verschiedenes Vorzeichen, ein Verhalten, das außer dem sehr hohen Betrage dieses Koeffizienten die flüssigen Kristalle von den festen durchaus unterscheidet. Hierin liegt zweifellos eine der auffälligsten Bestätigungen der Bornschen Theorie. Wir geben in Tab. III einige Werte[1]) der Temperaturkoeffizienten für $\lambda = 589$ an:

Tabelle III.

	$\frac{dn_0}{dt}$	$\frac{dn_e}{dt}$
Kalkspat	$+0{,}69 \cdot 10^{-6}$	$+10{,}6 \cdot 10^{-6}$
Quarz	$-6{,}2 \cdot 10^{-6}$	$-7{,}2 \cdot 10^{-6}$
Cyanester	$-1220 \cdot 10^{-6}$	$+830 \cdot 10^{-6}$

Eine genauere Vergleichung der Theorie mit dem vorliegenden Beobachtungsmaterial ist in der Weise angestellt worden [72], daß $\frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2}$ als lineare Funktion der Temperatur angesehen wird, deren Konstanten mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet werden, und die in

1) Z. T. nach F. Pockels, Lehrb. d. Kristalloptik. Leipzig 1906, S. 452.

den Temperaturbereich der anisotropen Phase fortgesetzt wird. Dann bildet man die Größe:

$$\frac{\varrho}{\varrho_i} = \frac{2\,\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} - \frac{n_e^2-1}{n_e^2+2}}{3\,\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}}. \tag{V}$$

Diese Größe muß nach der Theorie konstant sein und stellt das Verhältnis der Dichten ϱ des anisotropen zu der Dichte ϱ_i des isotropen Zustandes am Umwandlungspunkt dar. Obwohl der Dichtesprung sehr klein ist, hat sich bei den meisten Stoffen derselbe aus den optischen Beobachtungen berechnen lassen. Bei Cyanester z. B. ist $\varrho/\varrho_i = 1{,}006$. Ob dies der Wirklichkeit entspricht, muß eine spätere Messung der Dichten ergeben.

Wir schreiben Formel (III) in der Form:

$$\frac{\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2}}{\frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}} - \frac{\varrho}{\varrho_i} = \frac{A\,\varrho}{r_i\,\varrho_i}\left(1 - \frac{T}{\Theta}\right). \tag{VI}$$

Daraus geht hervor, daß der Ausdruck der linken Seite eine lineare Funktion der Temperatur sein muß. Aus ihr wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate die Konstanten A und Θ berechnet.

Wir stellen in Tab. IV die Resultate der Rechnung für die Stoffe zusammen, bei welchen gute Beobachtungen vorliegen.

Tabelle IV.

Stoff	Linearität von Gl. VI	Θ ber.	Umwandlungspunkt	$p \cdot 10^{18}$	ϱ/ϱ_i
Cyanester	gut erfüllt	416	369	5,96	1,006
Äthoxy-benzalamino-α-Methyl-Zimstsäure-äthylester	kleine Krümmung	410	397	4,6	—
n-buttersaures Na. . . .	anomal	—	—	—	—
Cholesterylphenyl-karbonat	Krümmung	400	375	5,6	1,001
Nitrobenzolsaures Cholesteryl	gut erfüllt	533	414	6,7	1,001

Bei einigen der Stoffe ist die durch die Gl. (VI) verlangte Linearität gut erfüllt, bei einigen jedoch nicht. Hier zeigen die Kurven eine merkliche Krümmung, erreichen jedoch, wenn man sie extrapoliert bei den angeschriebenen Werten Θ die Temperaturachse. Diese Krümmung deutet auf ein in der Theorie der Dipole nicht vorgesehenes Verhalten hin;

dieses könnte auf ein anderes (etwa nicht polares) Verteilungsgesetz der Molekülachsen zurückzuführen sein, oder man könnte dabei an eine anomale Dichteänderung durch Agglomeration der Moleküle oder eine ähnliche Veränderung der Elementarkristalle denken. Aufschluß darüber können erst spätere Messungen der Dichte als Funktion der Temperatur geben. Ein völlig abweichendes Verhalten zeigt n-buttersaures Natrium; hier liegen beide Brechungsindizes der anisotropen Phase oberhalb des der isotropen, und beide haben negative Temperaturkoeffizienten. Der Dichteverlauf, welcher bei dieser Substanz von Oberländer gemessen wurde, ist jedoch gleichfalls ein völlig anomaler (s. S. 20). Die Dichte zeigt bei der Temperatur 280° ein starkes Minimum. Es ist klar, daß ohne Berücksichtigung dieser Eigentümlichkeiten dieser Körper aus dem Bereich der Theorie fallen muß. Die Werte $\Theta_{\text{ber.}}$ sind ersichtlich höher als die beobachteten Umwandlungstemperaturen. Bis auf den letzten Stoff ist die Differenz jedoch nicht größer als 10 Proz. Eine Erklärung dieser Unstetigkeit ist eine dringende Forderung an die Theorie.

Interessante Aufschlüsse werden weitere, von der Theorie angeregte Beobachtungen geben. Aus den Konstanten A von Formel (VI) läßt sich z. B. die Größe des elektrischen Kerr-Effekts der isotropen Phase voraus berechnen. Die elektrische Doppelbrechung ist hier nicht dem Quadrate der Feldstärke proportional, wie in Langevins Theorie, sondern der $^2/_3$ Potenz. Für Cyanester z. B. würde die elektrische Doppelbrechung, wenn E die Feldstärke in $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ ist, etwa den Wert haben

$$n_0 - n_e = 9{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot E^{2/3}.$$

Wir dürfen zusammenfassend sagen, daß die Erklärung der merkwürdigen Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes, insbesondere des verschiedenen Vorzeichens des Koeffizienten der beiden Strahlen, uns einen vertieften Einblick in das Verhalten der flüssig-kristallinischen Stoffe gibt, und daß die zugrundeliegenden Vorstellungen sicherlich der Wirklichkeit nahekommen, wenn auch die Eigenschaften dieser Substanzen teilweise noch komplizierter sind. Man wird, um das Auftreten mehrerer anisotroper Phasen zu deuten, in vielen Fällen die Agglomeration oder eine Umwandlung der Moleküle heranziehen müssen, welche vielleicht öfters nur in einer Änderung der geometrischen Form derselben bestehen dürfte.

Die Annahme einer Agglomeration wird auch für den Übergang der isotropen in die erste kristallinisch-flüssige Phase nahegelegt durch

das trübe Aussehen derselben, solange sie ungeordnet ist. Die isotrope Phase ist völlig klar, so daß man bei der Umwandlung den Eindruck hat, daß plötzlich die Elementarkristalle ausfallen. Das hindert aber wohl nicht, daß trotzdem die Bornsche Mittelwertbildung richtige Werte für die Brechungsindizes ergibt. Auf eine Umwandlung der Moleküle selbst dagegen deutet nach Borns Theorie der Umstand, daß bei aktiven Substanzen die isotrope Phase inaktiv sein kann. Dies läßt sich, wenn man nicht auf eine einkonstantige Theorie geführt werden will, nicht vereinigen mit der Annahme, daß in beiden Phasen die Moleküle die gleichen sind. Auch Vorländers Versuche (S. 11), durch „Impfung" aktive Phasen aus inaktiven zu erzeugen, legen den Gedanken an eine Formänderung der Moleküle nahe.

Ferner spielt bei der Parallelordnung der Elementarkristalle zweifellos die Wirkung der Glasplatten eine Rolle. Beobachtet man das erwähnte linsenförmige Präparat, welches auf den Radien variierende Dicke hat, so findet man bei einer Schichtdicke von etwa 60 $\mu\mu$ bei Cyanester eine Unstetigkeit. Bei den kleineren Dicken ist das Präparat verhältnismäßig klar, bei den größeren jedoch tritt plötzlich starke Trübung auf. Dies deutet darauf hin, daß die Richtkraft der Gläser sich über die größeren Entfernungen nicht erstreckt. Es ist vielleicht nötig, diese Kraft zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Brechungsindizes noch mit in Rechnung zu setzen.

Kap. 6. **Die Einwirkung des Magnetfeldes auf flüssig-kristallinische Substanzen.**

Die erste Beobachtung über die Wirkung eines Magnetfeldes auf die flüssigen Kristalle wurde von O. Lehmann [4, S. 75] gemacht. Er fand, daß die in einer indifferenten Flüssigkeit suspendierten kristallinischen Tropfen sich mit ihrer ausgezeichneten Achse parallel den Kraftlinien einstellen.

Dann hat Vieth [33, 45] die orientierende Wirkung des Magnetfeldes bei einigen Vorländerschen Substanzen in dünnen Schichten untersucht. Wenn die Substanz ohne Magnetfeld eine körnige Struktur aufwies, so verschwand diese nach dem Einschalten desselben, und diese Klärung beruht auf der gleichrichtenden Wirkung des Magnetfeldes auf die Elementarkristalle. Die Wirkung bleibt auch längere Zeit bestehen, denn wenn man während des Abkühlungsvorganges beim Übergang der isotropen in die erste kristallinisch-flüssige Phase, welcher von einem Rande des Präparates allmählich über die Fläche desselben

fortschreitet, mehrmals das Feld ein- und ausschaltet, so bleiben die Stellen, welche in dem Feld ausgefallen sind, klar, die anderen körnig Vieth konnte sogar beobachten, daß die klare zweite anisotrope Phase der einen Substanz sich im Magnetfeld aus der ersten trüben Phase bildete, und nach Ausschalten des Feldes sich in die erste Phase zurückbildete. Auch Bose [34] hat die gleichrichtende und klärende Wirkung des Magnetfeldes von etwa 1000 Gauß bei Anisaldazin gefunden.

Mauguin [40, 51] beobachtete dasselbe bei Azoxyphenetol. Er erweiterte den Versuch noch dahin, daß er die Schicht der flüssig-kristallinischen Substanz so stellte, daß die magnetischen Kraftlinien parallel zur Schichtebene verliefen. War die Schicht dick genug, so wurden die Elementarkristalle in die Schichtebene gedreht, so daß zwischen gekreuzten Nikols Auslöschung erfolgte, wenn die Schwingungsrichtungen derselben parallel und senkrecht zu den Kraftlinien lagen. Im konvergenten Licht zeigten sich die Systeme von Hyperbeln, wie sie an Platten einachsiger Kristalle bekannt sind, deren Achse in der Plattenebene liegt. Sind die Schichten jedoch dünn, so wirken die Richtkräfte der Gläser dem Magnetfeld soweit entgegen, daß nur eine Schrägstellung der Elementarkristalle erfolgt.

Von Interesse ist die Beobachtung Mauguins, daß die Doppelbrechung magnetisch gerichteter Schichten mit der Stärke des Magnetfeldes bis zu 5000 Gauß anwächst, dann aber bis 7000 Gauß konstant bleibt, also eine Sättigung zeigt. Im Ultramikroskop fand Mauguin eine gewisse Diffusion des Lichtes, welche beim Einschalten des Magnetfeldes verschwand.

Bei der mikroskopischen Betrachtung mit einer sehr intensiven Beleuchtung mit Bogenlicht und 100-facher Vergrößerung zwischen gekreuzten Nikols sah Mauguin, daß die Wärmebewegung die Gleichrichtung der Elementarkristalle und damit die Auslöschung zwischen gekreuzten Nikols stört, so daß an einigen Punkten momentane Aufhellung eintrat. Diese Szintillation wächst mit der Temperatur und ließ sich nur bei dünnflüssigen Substanzen beobachten.

Parallel den Kraftlinien findet die magnetische Drehung der Polarisationsebene statt. Diese wurde bei einigen flüssig-kristallinischen Substanzen von Vieth [33, 45] gemessen. Er fand die Drehung proportional der Stärke des magnetischen Feldes. Er untersuchte zwei inaktive und eine aktive Substanz (Anisalamino-α-Methylzimtsäure-aktamylester). Bei der letzteren fand er die magnetische Drehung verschieden groß, je nachdem sie sich zu der natürlichen additiv oder subtraktiv ver-

bindet. Nach Franke ist die natürliche Drehung der Substanz positiv und etwa 4500°. Die magnetische Drehung ist größer, wenn sie das negative Vorzeichen hat. Nach W. Voigt[1]) ist eine solche Unsymmetrie theoretisch zu erwarten, aber es sollte dann keine Unstetigkeit des Verlaufes der Drehung als Funktion der Stärke des Magnetfeldes am Nullpunkt eintreten, während Vieth eine solche beobachtet hat. Er fand nämlich für beide Richtungen der magnetischen Kraftlinien Proportionalität mit der Feldstärke, jedoch mit verschiedenem Proportionalitätsfaktor. Wir geben in Tab. V die Messungen Vieths wieder. Die Zahlen bedeuten die Drehung in Graden für 1 mm Schichtdicke.

Tabelle V.

Magnetische Drehung. (Vieth.)

	λ	Magnetische Feldstärke in Gauß				
		5000	7000	9000	11000	13000
Äthoxybenzalamino-α-	644	1,01	1,44	1,85	2,23	2,59
Methylzimtsäure-äthyl-	579	1,64	2,23	2,83	3,43	4,14
ester	546	2,15	3,02	3,95	4,77	5,56
	436	2,75	3,79	4,93	6,02	6,87
1 Teil Äthoxybenzala-	644	1,49	2,04	2,73	3,23	3,75
mino-α-Methylzimtsäure-	579	1,99	2,76	3,54	4,33	5,07
äthylester + 1 Teil -Äthyl	546	2,74	3,84	4,89	6,02	7,06
zimtsäureäthylester	436	3,41	4,62	6,11	7,43	8,82
Anisalamino-α-Methyl-	579	+ 1,22	+ 1,77	+ 2,32	+ 2,65	+ 3,20
zimtsäure-akt-amylester		— 7,29	— 10,70	— 14,20	— 16,96	— 20,33
	546	+ 6,07	+ 8,84	+ 10,78	+ 12,43	+ 15,47
		— 10,22	— 14,37	— 18,51	— 22,10	— 27,07

Wir erwähnen noch eine interessante Vermutung, welche Born aus seiner Theorie gefolgert hat, die aber noch nicht experimentell nachgeprüft wurde. Da nach dieser Theorie die Moleküle der anisotropen Flüssigkeiten als Dipole aufgefaßt werden, so müßten bei der durch magnetische oder andere Kräfte erfolgenden Gleichrichtung an den begrenzenden Flächen freie Ladungen auftreten. Man könnte so durch magnetische Kräfte einen Körper elektrisieren.

Wir glauben, am Schlusse unserer Betrachtungen angelangt, gezeigt

1) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik. Leipzig 1908. S. 10 und [73, III].

zu haben, daß die Erforschung der flüssigen Kristalle, obgleich ihre Natur noch manche Fragen stellt, bereits viele, auch für die Optik wichtige Ergebnisse gezeitigt hat, und daß von einer weiteren und mehr systematischen Bearbeitung dieses wertvollen Beobachtungsmaterials noch manche Aufschlüsse zu erwarten sind.

Zur Zeit Kiel, im Juni 1917.

(Eingegangen 14. Juli 1917.)

Die Absorption der harten γ-Strahlen von Radium.

(Auszug aus vier, in den Berichten der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien erschienenen Mitteilungen.)

Mit 11 Textfiguren.

Von **K. W. Fritz Kohlrausch.**

I. Literaturnachweis.

1. St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität. Teubner Leipzig, 1916.
2. A. S. Eve, Phil. Mag. **8**, 669, 1904; **16**, 224, 1908.
3. R. D. Kleeman, Phil. Mag. **15**, 638, 1908; Proc. Roy. Soc. **83**, 40, 1909.
4. I. P. V. Madsen, Phil. Mag. **17**, 423, 1909.
5. D. C. H. Florance, Phil. Mag. **20**, 921, 1910; **27**, 225, 1914.
6. I. A. Gray, Phil. Mag. **26**, 611, 1913.
7. A. Brommer, Wiener Ber. **125**, 1563, 1912.
8. V. F. Hess, Wiener Ber. **120**, 1205, 1911.
9. V. F. Hess u. R. W. Lawson, Wien. Ber. **125**, 285, 1916.
10. V. F. Hess u. R. W. Lawson, Wien. Ber. **125**, 585, 1916.
11. F. Soddy u. A. S. Russell, Phil. Mag. **21**, 130, 1911.
12. S. Oba, Phil. Mag. **27**, 601, 1014.
13. F. Soddy u. A. S. Russell, Phil. Mag. **18**, 620, 1909.
14. F. Soddy, W. M. Soddy u. A. S. Russell, Phil. Mag. **19**, 725, 1910.
15. Vgl. dazu d. Briefwechsel zwischen R. D. Kleeman u. F. Soddy, Phil. Mag. **20**, 248, 1910 u. **20**, 383, 1910.
16. E. Rutherford u. H. Richardson, Phil. Mag. **25**, 722, 1913.
17. K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber., Mitt. Ra.-Inst. Nr. 97, 98, 99, 102, 1917.

18. K. W. F. Kohlrausch u. E. Schrödinger, Wiener Ber. **123**, 1319, 1914.
19. M. Ishino, Phil. Mag. **33**, 129, 1917.
20. Vgl. E. Láska Formelsammlung, Braunschweig, 1894; L. V. King, Phil. Mag. **23**, 242, 1912; E. Schrödinger, Wiener Ber. **121**, 2391, 1913; dieser Lit.-Nachw. Nr. 14, 18, 19.
21. H. G. I. Moseley u. W. Makower, Phil. Mag. **23**, 302, 1912.
22. I. Szmidt, Phil. Mag. **28**, 527, 1914; Beiblätter d. Ann. **39**, 260, 1915.
23. E. Rutherford u. E. N. da C. Andrade, Phil. Mag. **27**, 854, 1914 u. **28**, 263, 1914, vgl. Nr. 26.
24. M. Siegbahn, Phys. Ztschr. **15**, 753, 1914.
25. R. Pohl, Sammlung: „Die Wissenschaft“ Nr. 45, 1912.
26. M. Siegbahn, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **13**, 296, 1916.
27. I. S. Allen, Phys. Rev. **32**, 222 u. 225, 1911; **34**, 296, 1912.
28. A. S. Russel, Proc. Roy. Soc. **88**, 75, 1913.
29. O. Wigger, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **2**, 391, 1905.
30. A. S. Russell, Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **9**. 438, 1912.

II. Einleitung.

§ 1. Bekanntlich ist die Absorption der harten γ-Strahlung eines jener scheinbar einfachen Probleme, die trotz vielseitiger und gründlicher Bearbeitung — ich zähle im speziellen Fall bei 35 einschlägigen Publikationen — noch nicht zur wünschenswerten Klarheit gebracht wurden. Es würde zu weit führen auf die Einzelheiten einzugehen und sei diesbezüglich auf die neueste Zusammenstellung der Literatur und Resultate in der kürzlich erschienenen „Radioaktivität“ von St. Meyer und E. v. Schweidler[1]) Kap. III, 17—20; V, 6 hingewiesen. Im folgenden seien nur die strittigen Hauptpunkte hervorgehoben, sowie die wichtigsten Untersuchungen zitiert.

§ 2. Durch die Arbeiten von Eve[2]), Kleeman[3]), Madsen[4]), Florance[5]) und Gray[6]) ist unzweifelhaft sichergestellt, daß ein von γ-Strahlen getroffenes Volumelement Ausgangspunkt einer neu orientierten kurzwelligen Strahlung ist. Über die Natur derselben herrscht noch Unsicherheit; sie kann — und das ist die allgemeine Auffassung — eine von ihrer Ursprungsrichtung abgelenkte Primärstrahlung, eine sog. „gestreute“ Strahlung sein, oder eine „wahre“ Sekundärstrahlung. Oder endlich beides gemischt, wofür die letzten Arbeiten sprechen. Die Intensitäts- und Härteverteilung wird in verschiedenen Richtungen verschieden gefunden, doch dürften hierbei nach Ansicht des Verfassers die Versuchsbedingungen noch nicht einwandfrei sein. Jedenfalls steht die Tatsache fest, daß in einem anfänglich nur von einem parallelen γ-Bündel durchzogenen Raum sich in fast jeder Richtung γ-Strahlung konstatieren läßt, sowie Materie in den Strahlenweg gestellt wird. Die meisten der

zitierten Beobachter betonen, wie sehr dieser Umstand jede Absorptionsmessung beeinflussen muß. In der Tat wird ihre Einwirkung deutlich merkbar und äußert sich im allgemeinen darin, daß die Größe des Absorptionskoeffizienten abhängig gefunden wurde von der Entfernung des Absorbers vom Ionisationsgefäß. Eindeutige Resultate wurden jedoch nicht erhalten, weil nie mit definierten, parallelen γ-Bündeln gearbeitet wurde, so daß die vom teilweise ungeschützten Präparat ausgehenden Primärstrahlen an den Wänden und der Einrichtung des Versuchsraumes Sekundärstrahlen erzeugten, deren Einfluß auf die Messung nur schwer qualitativ und quantitativ abzuschätzen war. Welche Bedeutung dieser Fehlerquelle zukommt, sieht man am besten aus den Arbeiten von Brommer[7]), Hess[8]), Hess und Lawson[9,10]).

§ 3. In einer ganzen Reihe von Experimentalarbeiten wurde ferner eine die Absorption unmittelbar betreffende Erscheinung beschrieben, die allgemein als Härtungseffekt bezeichnet wird und sich darin kundgibt, daß der Absorptionskoeffizient kleiner, die Strahlung also gewissermaßen härter wird, wenn sie vor dem Absorber gleiches oder verschiedenes Material — es werde dieses in Hinkunft als Filter bezeichnet — zu durchlaufen hatte. Diese „Härtung“ erfolgt um so deutlicher, je atomschwerer die als Filter benutzte Substanz ist; der Einfluß des Filters verschwindet erst bei relativ großen Schichtdicken, jedenfalls weit oberhalb jener Grenze, die von den γ-Strahlen des *Ra-B* noch durchdrungen werden könnten. Auch diese Tatsachen stehen qualitativ einwandfrei fest; sie wurden mit den verschiedensten Anordnungen, von vielen Beobachtern, wie Florance[5]), Soddy und Russell[11]), Oba[12]) usw. konstatiert. Wie sehr aber auch hier undefinierte Versuchsanordnungen die Übersicht über die Verhältnisse erschweren, davon überzeugt sich jeder, der die Resultate zu genaueren qualitativen, oder gar quantitativen Überlegungen zu verwerten versucht.

§ 4. Diese Härtungserscheinungen zwingen förmlich zur Folgerung, daß die verwendete Strahlung inhomogen sei; doch setzt hier die Hauptschwierigkeit ein. Denn Soddy und Russell, die zuerst nachweisen[13]), daß kein Einfluß vorhanden sei, der auf die Entstehung sekundärer γ-Strahlung hinweise, zeigen in ihrer nächsten Arbeit[14]), daß unter geeigneten Versuchsbedingungen bei der Absorption der γ-Strahlung von *Ra C* Resultate erhalten werden, die in vollkommenem Einklang stehen mit den Annahmen[15]):

a) die verwendete Strahlung ist homogen;
b) es findet keine Streuung statt;
c) es entsteht keine Sekundärstrahlung.

Ihre weiteren Versuche[11]), die Ursache des Härtungseffekts und anderer „Abweichungen“, wie sie bei den gewöhnlich benutzten Versuchsanordnungen bemerkt werden, zu ergründen, erbrachten außer einigen praktischen Vorschriften keinen unmittelbaren Gewinn für das Verständnis der Erscheinungen. Ebenso finden Rutherford und Richardson[16]) bei ihrer mittels Absorptionsmessungen vorgenommenen Analyse der γ-Strahlung, daß *RaC* nur eine homogene Strahlung entsende, die exponentiell absorbiert würde; Blei als Absorber ausgenommen, dem diesbezüglich Abnormalität zugeschrieben wurde.

§ 5. Während nun die in den §§ 2 und 3 beschriebenen Tatsachen zu dem Schluß führen, die γ-Strahlung von *RaC* erzeugt eine Sekundärstrahlung und ist selbst inhomogen, besagen die von geübten Experimentatoren durchgeführten Untersuchungen des § 4 das gerade Gegenteil. Und diejenigen Absorptionsversuche, die heute als die verläßlichsten angesehen und deren Zahlenergebnisse ständig benutzt werden, gehen von Voraussetzungen aus, die mit der übrigen Erfahrung unvereinbar sind. Es wurde allerdings von Gray[6]) der Versuch gemacht, die von der Härtungserscheinung geforderte Inhomogenität als verursacht durch Qualitätsänderung infolge von Streuungseffekten zu erklären, so daß die Primärstrahlung dabei homogen bleiben könnte. Doch scheint dem Referenten, als ob eine solche Auffassung umgekehrt wohl eine Verringerung der Durchdringungsfähigkeit, ohne Zwang aber nie eine Härtung bewirken könnte.

Angesichts dieser so widersprechenden Versuchsresultate und Auffassungen schien trotz der bereits mehr als zahlreich vorhandenen Literatur eine unter definierten Beobachtungsverhältnissen vorzunehmende und das ganze einschlägige Erscheinungsgebiet umfassende Experimentaluntersuchung erwünscht. Einerseits zur Klarlegung der strittigen Fragen, andrerseits zur Revision des oft benötigten Zahlenmaterials über Absorptionskonstanten, die nach den obigen Darlegungen als nicht einwandfrei gewonnen angesehen werden müssen. Die Resultate dieser Versuche sind in vier Mitteilungen der Wiener Berichte erschienen; die vorliegende Veröffentlichung ist ein übersichtlich zusammengestellter Auszug aus denselben. Das ausführliche Beobachtungsjournal ist nicht wiedergegeben und die Beschreibung der Apparatur nur, insofern sie zum Verständnis nötig ist. Bezüglich der Details sei auf die Originalarbeiten verwiesen.

III. Die Versuchsanordnung.

§ 6. Die hauptsächlichsten Teile der Apparatur, die im wesentlichen die gleiche ist, wie sie bei der Untersuchung über die sekundäre

β-Strahlung verwendet wurde, sind in Fig. 1 wiedergegeben. Eine Eisenhohlkugel K von 30 cm innerem Durchmesser enthielt ein mit den Kugelwänden quecksilberdicht verschraubtes Führungsrohr F von 2 cm innerer Lichte zur Aufnahme des Präparates. Letzteres, 120 mg $RaCl_2$, war in ein dünnwandiges Glasröhrchen von 0,4 cm Weite und 3 cm Länge eingeschmolzen und wurde mit Hilfe einer Bleipatrone P_1 zentral in F eingeführt. P_1 (III, Fig. 1) bestand aus einem in die Führung gut passenden Messingrohr, welches mit Blei so ausgegossen war, daß eine zentrale 0,4 cm weite Bohrung entstand; in deren rückwärtigem, im Kugelmittelpunkt gelegenem Ende war das Glasröhrchen

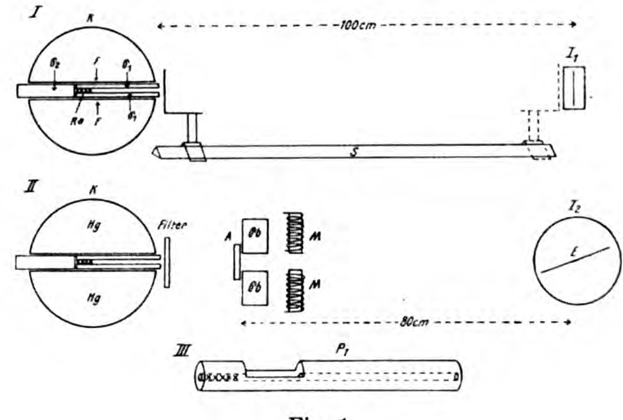


Fig. 1.

mit dem Präparat eingesetzt. Nach hinten zu war dessen Strahlung abgedichtet durch einen analogen Bleizylinder P_2 ohne Bohrung; knapp vor dem Präparat war die obere Hälfte des Bleirohres P_1 weggefeilt und die untere Hälfte ausgehöhlt zur eventuellen Aufnahme von Filtern, die in diesem Falle innerhalb der Kugel K zu liegen kamen. Diese Einrichtung ermöglichte die Entfernung und Wiedereinsetzung des Präparats, ohne daß sich die Ionisationsströme nach dieser Manipulation wesentlich geändert erwiesen; denn die Lage des Präparates, das ein für allemal in P_1 montiert wurde, blieb bezüglich des Ausschußkanals immer die gleiche. K wurde mit Quecksilber gefüllt, so daß der Strahler bis auf die gewählte Strahlrichtung allseitig von einer genügend dicken Absorberschichte umgeben war.

Die weitere Einrichtung war je nach dem Zweck eine verschiedene (I u. II in Fig. 1). In Anordnung I (Aufriß) stand in einer Entfernung

von 100 cm ein parallelepipedes Ionisationsgefäß mit den Stirnflächen 10×10 und den Seitenflächen 10×5 qcm, dessen Wandungen aus 0,3 cm Blei (Stirnfläche: 0,6 cm *Pb*), innen mit 0,03 cm *Al*-Blech verkleidet, bestanden. Die Außenwände waren auf 320 Volt geladen, die Innenelektrode (7×8 qcm Messingblech) stand mit dem Meßinstrument in Verbindung. Entlang dem Strahl ließ sich der Absorber längs einer Eisenschiene parallel zu sich selbst verschieben. Seine Stellung wurde von J_1 aus gerechnet und betrug demnach 0 cm, wenn der Absorber die Stirnwand der Kammer, 100 cm, wenn er die Kugel *K* an der Austrittstelle des Strahles berührte. Die Strahlrichtung war so gewählt, daß die γ-Impulse nach Passieren des Ionisationsgefäßes J_1 oder J_2 3 Zimmer (20 m) zu durchlaufen hatten, bevor sie auf eine zu Sekundärstrahlung Anlaß gebende Wand trafen.

In Anordnung II (Grundriß) traf das aus der Kugel austretende γ-Strahlbündel nach 20 cm auf eine 6 cm dicke Bleiblende *Pb* von 16 cm äußerem Durchmesser und einer 2 cm weiten Bohrung, an deren der Kugel zugewendeten Seite der Absorber *A* aufgestellt wurde. Nach Passieren der Bleiblende durchliefen die Strahlen das Feld eines du Boisschen Magneten *M*, der bei 2,5 cm Poldistanz und 9,5 qcm Polfläche ungefähr 1500 Gauß gab; die Kraftlinien verliefen so, daß die β-Strahlen gegen die Zimmerdecke abgelenkt wurden. In der Entfernung von 80 cm vom Absorber war das Ionisationsgefäß J_2 aufgestellt, das durch eine über 3 m lange erdgeschützte Leitung mit einem Binant-Elektrometer von der Empfindlichkeit 0,6 Milli-Volt pro Skalenteil in Verbindung stand. Der in der langen Zuleitung infolge von Kontaktpotentialdifferenz bestehende freie Strom wurde durch Anlegen einer konstanten Spannung (0,5 Volt) an den „Erdschutz" kompensiert.

Das Ionisationsgefäß J_2 bestand im wesentlichen aus einer horizontalen Messingplatte, auf der ein aus 0,03 cm *Al*-Blech getriebener, zylindrischer Topf von 10 cm Höhe und 20 cm Durchmesser aufgesetzt war. Die Grundplatte wurde zentral von einem mit Bernstein isolierten und mit Erdring versehenen Stift durchsetzt, der innerhalb des *Al*-Topfes eine 0,1 cm dicke rechteckige *Al*-Platte *E* vom Querschnitt 4×17 qcm als Elektrode trug; diese war gegen die Strahlrichtung um etwa 6^0 geneigt, da Vorversuche ergeben hatten, daß in dieser Stellung die Ionisationswirkung des Parallelbündels ein Maximum hatte. Der *Al*-Topf war auf 320 Volt geladen.

§ 7. Einige Zahlenangaben aus Vorversuchen mögen darüber orientieren, wieweit der angestrebte Zweck mit dieser Versuchsanordnung erreicht ist. Um einen richtigen Absorptionskoeffizienten zu er-

halten, muß von jedem gemessenen Sättigungsstrom derjenige Teil abgezogen werden, der von Strahlen herrührt, die nicht durch den Absorber gegangen sind und daher auch nicht geschwächt wurden. Dieser Teil setzt sich zusammen aus der im Ionisationsgefäß auch ohne Präparat ständig vorhandenen „natürlichen Zerstreuung" (N. Z.) und aus der Ionisation durch jene Sekundär- oder Tertiärstrahlen, die von dem nicht allseitig geschützten Präparat ausgehend an den Wänden des Versuchsraumes erzeugt und aus jeder Richtung in die Ionisierungskammer geschickt werden. Um letztere unwirksam zu machen, wurden in fast allen bisherigen Arbeiten diese Kammerwände sehr stark gehalten und es ergaben sich bezüglich des zu verwendenden Materials fast mystische Vorschriften und Begründungen. Dieses Auskunftsmittel erscheint aber doch nur als ein notdürftiges, da die genügende Wandstärke eigentlich nur daran geprüft werden kann, ob das Resultat der Absorptionsmessung richtig ausfällt. Der Strom N. Z. kann unter Umständen klein sein gegen den Effekt dieser „vagabundierenden" Sekundärstrahlung und ist jedenfalls nicht die gesuchte Korrektur. Nur dann, wenn alle das Präparat verlassenden γ-Strahlen den Absorber passieren müssen, das ist also entweder bei bis auf die Strahlrichtung allseitiger Abschirmung, oder bei der von Brommer zuerst verwendeten Methode (Strahler im Zentrum des kugelschaligen Absorbers) gibt der Blindversuch, d. i. N. Z., die richtige Korrektur.

Auf die Bestimmung derselben wurde in dieser Arbeit großes Gewicht gelegt, da sie bei größeren Absorberschichten von gleicher Größenordnung wird, wie die zu messenden Stromstärken. N. Z. wurde an den Beobachtungstagen mindestens einmal, meist aber vor und nach jeder Versuchsreihe bestimmt. Dazu wurde das Präparat samt der Patrone P_1 aus der Kugel entfernt, in ein 35 m entferntes Zimmer gebracht, wo seine Strahlung durch 4 cm *Pb* und mehrere Mauerstärken geschützt war, und der nun vorhandene Sättigungsstrom als Mittel aus mehreren Einzelmessungen bestimmt. Tabelle I möge über die Größenordnung und Veränderlichkeit der Werte orientieren. Die Ströme sind, wie auch alle späteren Daten, in Milli-Volt pro Sekunde angegeben; *n* ist die Zahl der Einzelmessungen, wobei die Nadelwanderung über 5 Minuten verfolgt wurde. Beobachtungsreihen, bei denen sich während der Versuchszeit der Wert für N. Z. wesentlich änderte, wurden nicht verwendet und wiederholt*). Diese Art N. Z. zu messen, sei als „Nor-

*) Die Nähe des Radiuminstituts — gearbeitet wurde in nicht verseuchten Räumen des II. physik. Univ.-Instituts — ist eine Quelle für solche Stö-

Tabelle I.

Beobachtungsperiode	n	Mittel	Extreme	
18. XI.—29. XI. 1916	81	0,066	0,059	0,071
30. XI.—9. XII. 1916	76	0,067	0,060	0,079
10. XII.—19. XII. 1916	74	0,063	0,057	0,072
19. XII.—12. I. 1917	70	0,058	0,052	0,066
19. I.—1. III. 1917	77	0,075	0,062	0,096
1. III.—1. V. 1917	70	0,081	0,071	0,087
1. V.—1. VII. 1917	90	0,095	0,082	0,116

malmessung“ bezeichnet. Um zu sehen, ob dabei die Präparatstärke praktisch gleich Null war, wurde das Radium in einen 70 m entfernten Trakt des Hauses gebracht und wieder N. Z. gemessen; um die genügende Abschirmung des *Ra* innerhalb der *Hg*-Kugel *K* zu prüfen, wurde es in der Kugel belassen und die Strahlrichtung durch 21 cm Blei blockiert. Es ergab sich:

Normalmessung . . . . . . N. Z.: 0,065 n = 5
Ra in 70 m entferntem Raum . . . 0,067 10
Ra in Kugel, 21 cm Blei 0,067 10
Normalmessung 0,071 5

Weder aus dem Inneren der Kugel noch aus dem normal benutzten Hilfsraum gelangen demnach schädliche γ-Strahlen in die Ionisierungskammer. Daß man es ferner tatsächlich mit einem nahe parallelen Strahlenbündel zu tun hat, beweist folgender Versuch, bei dem das Präparat in der Kugel belassen und die Strahlrichtung durch Drehen der Kugel um ihre horizontale Achse derart verschwenkt wurde, daß sie etwa 10 cm oberhalb des Ionisationsgefäßes vorbeiging.

Normalmessung für N. Z. . . . . 0,065 n = 5
Ra in Kugel, Strahl verschwenkt . . 0,063 10
Normalmessung 0,062 5

IV. Die Versuchsbedingungen.

§ 8. Die im folgenden zu besprechenden Versuche sind der Frage gewidmet, wieso die in den §§ 2—5 geschilderten experimentellen Unstimmigkeiten entstehen konnten, und welche Umstände eine reinliche Absorptionsmessung verbürgen. Es werde zunächst der Einfluß be-

rungen, da sich das Ausblasen der Emanation bei ungünstiger Witterung bemerkbar machte, selbst wenn die Fenster der Versuchsräume stets geschlossen gehalten wurden.

sprochen, den die Entfernung zwischen Absorber und Ionisationsgefäß auf die scheinbare Absorption eines nahezu parallelen γ-Strahlenbündels nimmt. In der in I Fig. 1 wiedergegebenen Versuchsanordnung wurde eine 0,4 cm dicke Kupferplatte, deren Fläche mehrfach größer war als

Tabelle II.

$\delta = 0{,}4$ cm; $J_0 = 1{,}517$.

Dcm	$J\delta$	μ	S	Dcm	$J\delta$	μ	S	Dcm	$J\delta$	μ	S
100	1,231	0,522cm^{-1}	0,000	14	1,251	0,484	0,021	7	1,302	0,382	0,072
50	1,230	0,524	0,000	13	1,271	0,442	41	6	1,308	0,371	78
40	1,227	0,531	0,000	12	1,272	0,440	42	5	1,320	0,348	90
30	1,230	0,524	0,000	11	1,277	0,431	47	4	1,316	0,355	86
25	1,231	0,522	0,000	10	1,279	0,427	49	3	1,327	0,335	97
20	1,254	0,476	0,024	9	1,281	0,423	51	2	1,337	0,316	0,107
15	1,253	0,478	0,023	8	1,288	0,409	58	0	1,354	0,284	102

der größte Querschnitt des ganz wenig divergierenden γ-Bündels längs des Strahles verschoben und aus den gemessenen Strömen mit und ohne Absorber der Absorptionskoeffizient in der jeweiligen Stellung D aus $\mu = \frac{2 \cdot 303}{\delta} \log_{10} \frac{J_0}{J_\delta}$ (N. Z. ist bereits abgezogen) gerechnet. Tabelle II enthält das Ergebnis; wie sich später zeigen wird, ist der richtige Wert für $\mu_{Cu} = 0{,}397$; man sieht aus der Tabelle, daß es bei sonst ungeänderten Verhältnissen nur von der Wahl der Absorberdistanz abhängt, ob man eine um 32 Proz. zu große, oder um 29 Proz. zu kleine Zahl hierfür findet. Betrachtet man das Verhalten von J_δ, so ist die Ursache ohne weiteres klar: Mit Annäherung der Kupferplatte wächst der gemessene Strom, wächst demnach die Intensität der γ-Strahlung, und nur um eine solche kann es sich handeln, da eine β-Strahlung die 0,6 cm dicke Stirnwand nicht durchdringen könnte. Dieser Zuwachs S (Tab. II) an γ-Wirkung wird zweifellos einer Sekundärstrahlung zuzuschreiben sein, die von den getroffenen Stellen der *Cu*-Platte ausgehend in den Raum divergiert, und von der ein desto größerer Anteil in die Ionisationskammer gelangt, je größer der Raumwinkel *Cu*-Platte—Stirnwand, je kleiner also die Absorber-Entfernung ist.

§ 9. Es sei weiter vorausgesetzt, daß hier, wie bei jeder Wellenstrahlung — die gegenteilige Erfahrung an Korpuskularstrahlung bildet keinen maßgebenden Einwand — ein homogenes, paralleles Strahlenbündel einfach exponentiell absorbiert wird. Das gewöhnlich gebrauchte Kriterium, die Einfarbigkeit der Strahlung zu erkennen, besteht darin,

daß in der graphischen Darstellung die Logarithmen der Intensitäten als Funktion der durchstrahlten Dicke aufgetragen eine Gerade ergeben. Wie sehr dabei die in § 8 nachgewiesene Sekundärstrahlung zu falschen Urteilen verführen kann, zeigen nun die Fig. 2 und 3. Die Kurven wurden erhalten, indem in der gleichen Anordnung, in der Tabelle II gewonnen wurde, die Metalle *Pb*, *Sn*, *Zn*, *Cu*, *Ni*, *Fe* als

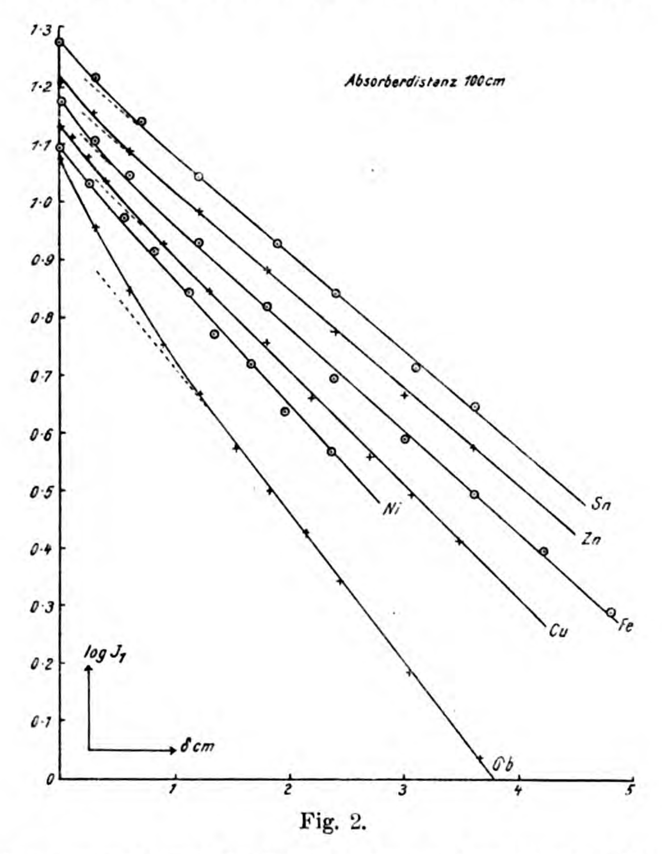


Fig. 2.

Absorber verwendet und die Stromabnahme mit zunehmender Absorberdicke gemessen wurde. Bei Fig. 2 betrug die Absorberdistanz Null, bei Fig 3 100 cm.

Fig. 2 erinnert sofort an die Absorptionskurven, die Soddy und Russell erhalten haben. Innerhalb des ersten Zentimeters Abweichungen, die anscheinend unsystematisch auftreten, denn sie sind bald Null (*Sn*), bald positiv (*Pb*), bald negativ (*Zn*, *Cu*, *Ni*, *Fe*); im übrigen aber gut

ausgeprägte Gerade, aus denen man, wie dies auch geschehen ist, auf Homogenität schließen muß. Doch ist die Ähnlichkeit noch tiefer greifend; Tabelle III enthält in der zweiten Zeile die aus der Neigung der Geraden gerechneten Absorptionskoeffizienten, denen in Zeile 3 die von Soddy und Russell gefundenen beigesetzt sind. Abgesehen von Kupfer ist die Übereinstimmung auch der Absolutwerte sehr gut. In

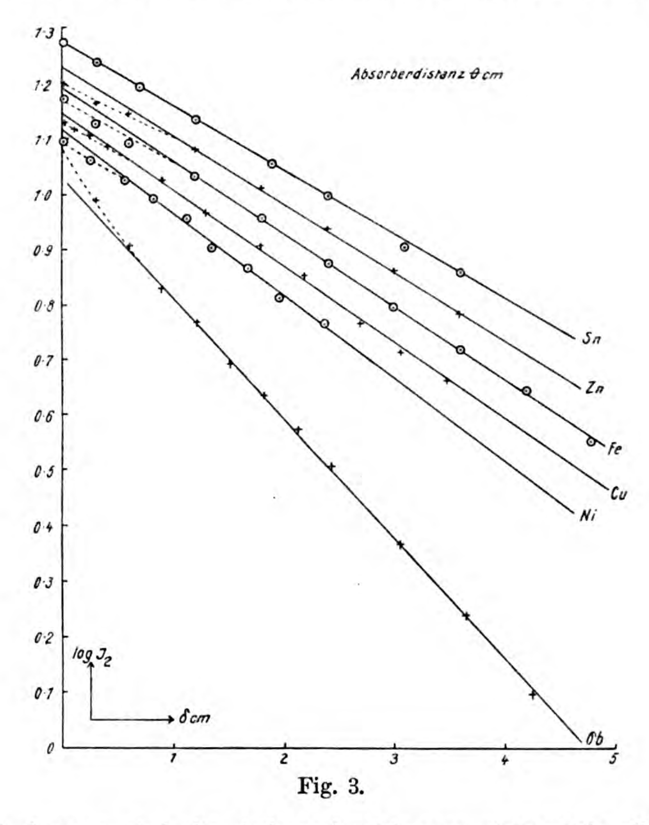


Fig. 3.

Fig. 3 dagegen sind die Anfangsabweichungen gleichmäßig alle nach oben gerichtet und sind ein Beispiel für den in § 3 bereits erwähnten Härtungseffekt. Daß die Kurvenkrümmung auch im späteren Teil noch nicht beendet und nur unter die Darstellungsgenauigkeit gesunken ist, zeigt der Versuch, durch die letzten Punkte Gerade zu legen und daraus μ zu rechnen. Zeile 5 gibt die richtigen (§ 22), Zeile 4 die aus Fig. 3 gerechneten Absorptionskoeffizienten, die entsprechend der noch zu erwartenden Aufwärtskrümmung alle zu hoch sind.

Tabelle III.

	Pb	*Sn*	*Zn*	*Cu*	*Ni*	*Fe*
aus Fig. 2	0,503	0,270	0,283	0,322	0,339	0,302
„ Soddy u. Russell	0,495	0,281	0,278	0,351		0,304
„ Fig. 3.	0,581	0,381	0,382	0,436	0,517	0,389
wahre Werte . . .	0,535	0,299	0,327	0,397	0,408	0,356

Aus der Tabelle II und dem Gange von J_δ und S sieht man, daß der Anteil der Sekundärstrahlung bei der Absorberdistanz 100 cm unmerklich ist. Die Kurven der Fig 3 geben also die Schwächung der Intensität bei Ausschluß aller Sekundärstrahlung und es zeigt sich bei solchen Meßbedingungen, daß ein paralleles γ-Strahlbündel von *Ra* nicht exponentiell absorbiert wird und daher nicht homogen sein kann. Daran kann nicht die weiche γ-Strahlung von *RaB* schuld sein, da auch sie wegen der starken Stirnwand nicht in das Ionisierungsgefäß gelangen kann. Liegen dagegen die Versuchsverhältnisse so, daß Sekundärstrahlung mitgemessen wird, dann wird durch sie die Anfangskrümmung mehr oder weniger kompensiert und man erhält logarithmische Absorptionskurven, wie in Fig 2 oder wie bei Soddy und Russell. Es superponieren sich hier zwei Effekte: Der eine A) besteht in der Fähigkeit der Substanzen die weiche Komponente der Primärstrahlung zu absorbieren; er macht die Kurve nach unten konvex. Der andere B) besteht in der Fähigkeit, harte Sekundärstrahlung auszusenden; er macht die Kurve nach unten konkav. Es sei vorweggenommen, daß die schweren Elemente schlechte Sekundärstrahler (§ 13), aber gute Absorber für die weiche Komponente (§ 23) sind; daher überwiegt bei *Pb* der Einfluß von A, bei den leichteren Elementen B; bei *Sn* halten A und B sich die Wage. Bei den leichtesten Elementen werden derartige Einwirkungen erst bei größeren Schichtdicken und entsprechend gedrängter graphischer Darstellung augenfällig.

§ 10. Während diese Untersuchung im Gange war*), erschien eine Arbeit von M. Ishino, auf die wegen ihres abweichenden Standpunktes etwas näher eingegangen werden muß. Der Energieverlust, den ein γ-Parallel-Bündel in Materie erfährt, wird dort als aus zwei Teilen bestehend

*) Die im Januarheft des Phil. Mag. 1917 erschienene Untersuchung von Ishino kam mir infolge der behinderten Verkehrsverhältnisse erst im Mai zu Gesicht, als die Mitt. d. Ra-Inst. Nr. 97, 98, 99 bereits in Druck gegeben waren. Meine erste „vorläufige Mitteilung“ ist im Wiener akademischen Anzeiger Nr. 5 vom 15. Februar 1917 abgedruckt.

aufgefaßt. Der eine, $J_0 \mu dx$, entspricht einer durch Energietransformation entstehenden „wahren" Absorption, der andere, — $J_0 \sigma dx$, dem Verlust, den der Energieinhalt des Strahlenquerschnittes durch die Streuung — das ist wohl eine „Ablenkung" ohne Energietransformation — erleidet. Wird daher diese gestreute Strahlung, und als solche spricht Ishino die hier allgemeiner als Sekundärstrahlung bezeichnete an, von der Messung ausgeschlossen (Resultat wie in Fig. 3) so gilt

$$J_1 = J_0 \, e^{-(\mu + \sigma)\delta}. \tag{1}$$

Wird sie zur Gänze mitgemessen (Resultat ungefähr wie in Fig. 2), so gilt, wenn δ sehr klein und die Absorption der gestreuten Strahlung in dieser dünnen Schichte vernachlässigbar ist:

$$J_2 = J_0 \, e^{-\mu\delta} \, [= J_0 \, e^{-(\mu+\sigma)\delta} + S] \tag{2}$$

J_1 und J_2 ermöglichen also einerseits, ebenso wie dies im nächsten Kapitel durchgeführt ist, den Betrag S der gestreuten Strahlung, andrerseits den „wahren Absorptionskoeffizienten" μ und den Streuungskoeffizienten σ zu berechnen.

Abgesehen davon, daß hierbei, entsprechend den Gl. 1 und 2 Homogenität der Primärstrahlung angenommen ist und dies, wie wir gesehen haben, nicht zutrifft, — (Fig. 3 sollte nach Gl. 1 gerade, Fig. 2 nach dem für größere Schichtdicken gültigen Klammerausdruck in Gl. 2 nach oben gekrümmte Kurven geben) — ist die von Ishino vorgenommene Separierung des Streuungskoeffizienten reine Definitionssache, der ich mich aus praktischen Gründen nicht anschließen möchte. Man ist derzeit außerstande, sicher anzugeben ob die außerhalb der ursprünglichen Strahlrichtung auftretende γ-Strahlung eine gestreute primäre, oder eine „wahre" Sekundärstrahlung ist, welch letztere, falls z. B. für so kleine Wellenlängen die Stokessche Regel nicht mehr gilt, gleiche Qualität bzw. Härte haben kann, wie die primäre. Außerdem kostet auch sicherlich das bloße Abgelenktwerden aus der Anfangsrichtung Energie, so daß zu dem Klammerausdruck in Gl. 2 noch ein Glied dazukäme. Und endlich verlangt die Auffassung von Ishino, daß bei einer korrekten Absorptionsbestimmung alle, auch die nach rückwärts abgebeugten Strahlen mitgemessen werden; und das ist technisch unmöglich. Eine solche, auf derzeit noch ganz unbewiesenen Voraussetzungen fußende Definition des Absorptionskoeffizienten, die außerdem das einwandfreie Experiment unterbindet, kann nur verwirrend wirken, und scheint mir abzulehnen zu sein.

§ 11. Die ganze vorliegende Untersuchung steht vielmehr auf dem Standpunkt: Was mit der verlorenen Energie geschehen ist, ob

Wärme, oder Elektronen- und Wellenstrahlung entstand, oder aber die Primärstrahlung nur gestreut wurde, ist irrelevant. Jede durch Volumeffekte bewirkte Verminderung im Energieinhalt des Strahlenquerschnittes ist eine Absorption; jede nicht in der Ursprungsrichtung auftretende Strahlenenergie gilt als absorbiert. Und nur solche Versuchsverhältnisse, die eine Einwirkung jeglicher Sekundärstrahlung ausschließen, können richtige Absorptionskoeffizienten ergeben und über die Homogenität oder Komplexität der Strahlung entscheiden.

Diesen Forderungen entsprechend ist die zur endgültigen Absorptionsmessung verwendete Apparatur II, Fig. 1 eingerichtet, und der Einfluß der Sekundärstrahlung nach Möglichkeit klein gehalten. Der Raumwinkel, unter dem die ganze Absorberbreite des Ionisationsgefäßes vom Absorber aus gesehen wird, beträgt etwa 7^0 und dabei sind noch die sekundären Randstrahlen dieses Öffnungswinkels durch die Blende *Pb* geschwächt. Außerdem wird die Ionisationswirkung derjenigen γ-Impulse, die die schief gestellte Plattenelektrode E treffen, verdreifacht, so daß die ursprüngliche Strahlrichtung bei der Messung wesentlich bevorzugt erscheint; das wäre die im Winkel von einem Grad Öffnung enthaltene Strahlung. Durch die geringe Divergenz ist ferner erreicht, daß der Unterschied in der Dicke, den die peripheren Primärstrahlen gegenüber den zentralen zurückzulegen haben, vernachlässigbar ist; Soddy und Russell[14]) zeigen, daß selbst bei einem Strahlenkegel von 18^0 die Berücksichtigung dieses Umstandes das Resultat nur um 2 Proz. beeinflußt.

Entsprechend diesen Darlegungen und entsprechend der später zu beweisenden Annahme, daß die Inhomogenität der behandelten Strahlung durch das Vorhandensein von nur zwei, selbst wieder nahezu homogenen Gruppen bewirkt wird, werden die Kurven der Fig 2 und 3 dargestellt durch:

$$\text{(ausschließlich der Sek.-Str.)} \quad J_1 = J_0' e^{-\mu_1 \delta} + J_0'' e^{-\mu_2 \delta} \qquad (1\text{a})$$

$$\text{(einschließlich der Sek.-Str.)} \quad J_2 = J_0' e^{-\mu_1 \delta} + J_0'' e^{-\mu_2 \delta} + S. \qquad (2\text{a})$$

V. Die Sekundärstrahlung.

§ 12. Die Differenz der beiden Gleichungen 1a und 2a gibt die in den jenseitigen Halbraum gelangende Sekundär-(Austritts-)Strahlung. Es soll versucht werden die Beobachtungsergebnisse quantitativ darzustellen. Dazu bedarf es der Kenntnis jener Funktionen, die die

Härte- und Dichteverteilung der Sekundärstrahlung bestimmen. Da deren Form gemäß den in § 10 gemachten Bemerkungen unbekannt ist, sei die Berechnung mit den übersichtlichsten und mathematisch einfachsten Annahmen durchgeführt, und zwar:

a) Die Sekundärstrahlungsdichte ist im ganzen Raum konstant,
b) ihre Durchdringungsfähigkeit ist in jeder Richtung die gleiche,
c) als erregende Primärstrahlung kommt nur die eine der beiden oben erwähnten γ-Strahlungen in Betracht, und zwar die härtere.

Es sei E_0 die Energie des einfallenden parallelen Primärbündels kleinen Querschnittes; μ und μ' die Absorptionskoeffizienten der primären und sekundären Strahlen; δ die Dicke der unendlich großen Strahlerplatte, α der Winkel zwischen einer Sekundärstrahlrichtung und dem die Platte normal treffenden Primärstrahl; φ ein Azimutwinkel in einer Ebene senkrecht zu demselben. Ein Elementarvolumen vom Querschnitt des Strahlenbündels und der Dicke dx in der Tiefe x unter der Plattenoberfläche empfängt die Strahlungsenergie $E_0\, e^{-\mu x}$, wovon der Bruchteil $k E_0 e^{-\mu x} dx$ für sekundäre Wellenstrahlung verwendet wird und $\frac{k E_0\, e^{-\mu x}\, dx}{4\pi}$ auf die Raumwinkeleinheit entfällt. Das Raumwinkelelement $d\omega = \sin\alpha\, d\alpha\, d\varphi$ empfängt den Betrag:

$$\frac{k E^0}{4\pi} e^{-\mu' x} e^{-\mu x} \frac{d-x}{\cos\alpha} \sin\alpha\, d\alpha\, dx\, d\varphi\,, \tag{3}$$

daher wird die Austrittstrahlung:

$$S = \frac{k E_0}{4\pi} \int\limits_0^{\delta} dx \int\limits_0^{\frac{\pi}{2}} d\alpha \int\limits_0^{2\pi} d\varphi\, e^{-\mu x} e^{-\mu' \frac{\delta - x}{\cos\alpha}} \sin\alpha\,. \tag{4}$$

Bezeichnet $Ei(-\eta) = -\int\limits_{\eta}^{\infty} \frac{e^{-\eta}}{\eta} d\eta$ das Exponentialintegral und sei $\eta Ei(-\eta) + e^{-\eta} = \Phi(\eta)$, so erhält man nach Ausführung der Integrationen nach φ und α:

$$S = \frac{k E_0}{2} \int\limits_0^{\delta} e^{-\mu x} \Phi[\mu' (\delta - x)]\, dx\,. \tag{5}$$

Setzt man $\mu' (d - x) = z$; $\frac{\mu}{\mu'} = \varrho$; $\mu' \delta = a$ so schreibt sich Gl. 5 in der einfacheren Form:

$$S = \frac{k E_0}{2} e^{-\mu\delta} \int_0^a e^{\varrho z} \Phi(z)\, dz. \tag{5a}$$

Nach der Entwicklung $\quad e^{\varrho z} = 1 + \varrho z + \frac{\varrho^2 z^2}{2!} + \dots$

wird gliedweise integriert:

$$\int_0^a \Phi(z)\, dz = \frac{1}{2}\Big[-e^{-z} + z\,\Phi(z)\Big]_0^a = f_0\,(a)$$

$$\int_0^a z\,\Phi(z)\, dz = \frac{1}{3}\Big[-e^{-z}(z+1) + z^2\,\Phi(z)\Big]_0^a = f_1\,(a)$$

$$\int_0^a z^2\,\Phi(z)\, dz = \frac{1}{4}\Big[-e^{-z}(z^2+2z+2) + z^3\,\Phi(z)\Big] = f_2\,(a)$$

und es ergibt sich:

$$S = \frac{k E_0}{2\mu'} e^{-a}\left[f_0\,(a) + \frac{\varrho}{1!} f_1\,(a) + \frac{\varrho^2}{2!} f_2\,(a) + \dots\right] = K e^{-a} F(\alpha). \tag{6}$$

Das Maximum der Sekundärstrahlung erhält man z. B. durch Differentiation von Gl. 5a:

$$\mu \int_0^{\mu' D} e^{\varrho z}\, \Phi(z)\, dz = \mu'\, e^{\mu D}\, \Phi(\mu' D).$$

An der Stelle des Maximums bei $\delta = D$ läßt sich das Integral in Gl 5a ersetzen durch diese Funktion und man erhält:

$$S_{\max} = \frac{k E_0}{2\mu} \Phi(\mu' D). \tag{7}$$

Die Neigung im Ursprung ist:

$$\left[\frac{dS}{d\delta}\right]_{\delta=0} = \frac{k E_0}{2\mu'}. \tag{8}$$

Die Lösung 6 wurde von $a = 0$ bis $a = 10$ ausgewertet für die ersten sechs Reihenglieder, was für die hier benötigte Genauigkeit vollkommen genügt*).

Schon bei den ersten Versuchen Gl. 6 mit Hilfe von Gl. 7 und 8 und den bekannten Absorptionskoeffizienten μ den Beobachtungen —

*) Die Originalmitteilung Nr. 99 enthält die bezgl. Tabellen für $f_0, f_1, \dots f_5$.

d. i. die Differenz zwischen den zusammengehörigen Kurven in Fig. 2 und 3 — anzupassen, stellte sich der Unterschied zwischen μ und μ' so klein heraus, daß die Genauigkeit des Verfahrens nicht hinreichte, um die Realität dieses Unterschiedes sicher zu machen. Es wurde daher im weiteren Gl. 6 mit der vereinfachenden, aber auch den

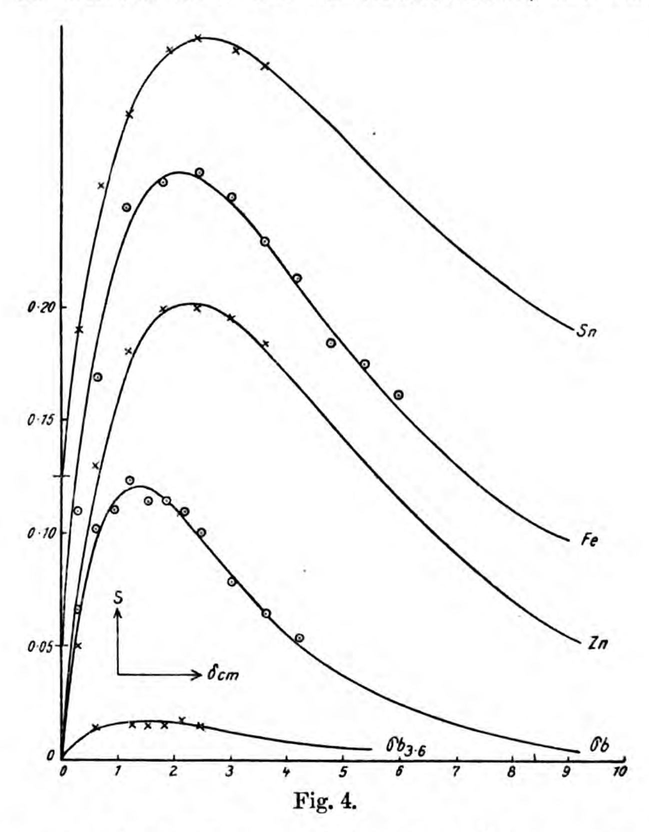


Fig. 4.

Spielraum sehr beschränkenden Annahme $\mu = \mu'$ also $\varrho = 1$ benutzt. Der Ausdruck:

$$e^{-a}\left[f_0(a) + \frac{1}{1!}f_1(a) + \frac{1}{2!}f_2(a) + \ldots\right]$$

ist für ein genügend eng variierendes a aus der numerischen Auswertung bekannt. Die Zahlen brauchen nur mit einer solchen Konstanten K (Gl. 6) multipliziert werden, daß für irgendeine Abszisse — z. B. an der Maximalstelle — der experimentell bestimmte Wert erreicht wird, und sind zu denjenigen Abszissen aufzutragen, die aus den zugehörigen

a durch Division mit μ erhalten werden. Mit Hilfe von nur zwei Konstanten, von denen die eine aus unabhängigen Beobachtungen (μ) gewonnen wurde, muß die Anpassung der Rechnung an das Experiment bewerkstelligt werden können. Wieweit dies gelingt, zeigt die Fig 4, in der die ausgezogenen Kurven für *Pb*, *Zn*, *Sn*, *Fe* gerechnet, die eingetragenen Punkte beobachtet wurden. Die Übereinstimmung kann wohl eine gute genannt werden.

Um zu zeigen, daß an der Sekundärstrahlungserzeugung nur die härtesten der inhomogenen Primärstrahlen beteiligt sind, wurden diese innerhalb der Kugel K durch 3,6 cm Blei gefiltert und J_1 und J_2 (Gl. 1a u. 2a) wie oben gemessen. Durch das Bleifilter wird, wie aus den späteren Daten erfolgt, die weiche Primärkomponente auf 0,6 Proz., die harte auf 14 Proz., die Gesamtintensität auf 8 Proz. ihres Anfangswertes geschwächt. Je nach ihrer Abstammung muß die Sekundärstrahlung um den entsprechenden Betrag abnehmen. Man sieht aus der untersten Kurve der Fig. 4, daß die der Annahme c) gemäß auf 14 Proz. verminderten Rechnungsresultate für Blei mit den beobachteten Werten gut übereinstimmen.

Tabelle IV.

	ϱ	N	μ	K	k^1	k^1/ϱ
Pb	11,3	80	0,545	0,540	0,296	0,0261
Sn	7,3	50	0,291	0,876	0,255	0,0349
Zn	7,1	30	0,327	0,908	0,297	0,0418
Cu	8,9	29	0,399	0,951	0,379	0,0426
Ni	8,8	28	0,402	0,960	0,386	0,0439
Fe	7,8	26	0,356	0,942	0,335	0,0430

§ 13. Tabelle IV enthält die für jedes Element zur Berechnung benutzten und aus ihr gefundenen Zahlenwerte: Die Dichte ϱ, die Atomnummer N, den Absorptionskoeffizienten der harten Primärstrahlung*) μ, sowie die Konstanten K und k, die nach Gl. 6 definiert sind durch

$$K \sim \frac{k E_0}{2\mu}; \; k \backsim k' = K\mu .$$

Dabei ist durch das Zeichen $\sim$ angedeutet, daß nicht Energien selbst, sondern die ihnen proportionalen Ionisationsströme gemessen wurden.

*) Die Rechnungen wurden durchgeführt vor den endgültigen Absorptionsmessungen, daher weichen die Werte etwas ab von den am Schluß der Arbeit gegebenen.

k'/ϱ, eine dem Massenstrahlungskoeffizienten proportionale Größe, nimmt angenähert linear zu mit absteigender Atomnummer (vgl. Fig. 5).

In der gewiß guten Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment möge aber kein besonderer Beweis für die Richtigkeit der gemachten Annahmen gesehen werden. Dazu sind diese mit zu vielen anscheinend gut fundierten Beobachtungsdaten, die ungleichförmige Härte- nnd Intensitätsverteilung betreffend, in Widerspruch. Es soll

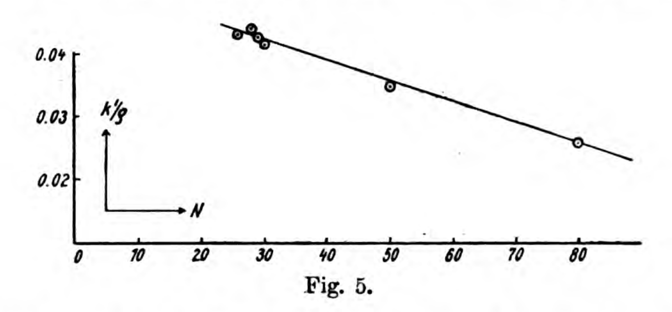


Fig. 5.

der hier eingeschlagene Weg, der von der bisher üblichen Darstellung, wonach die Sekundärstrahlung vorwiegend in der Richtung der primären auftritt, abweicht, nur ein Versuch sein, den Übergang zu der den tatsächlichen Verhältnissen voll entsprechenden Beschreibung zu erleichtern. Doch wird zur Erreichung dieses Zieles erst ein eingehendes Experimentalstudium die Voraussetzungen schaffen müssen.

VI. Die Inhomogenität der Primärstrahlung.

§ 14. Die in Fig. 3 wiedergegebenen Absorptionskurven sind wegen der dicken Gefäßwände, die viel von der weichen Strahlung absorbieren, noch nicht geeignet zu einer genaueren Analyse. Die in diesem und in den nächsten Paragraphen zu besprechenden Versuche wurden daher mit Anordnung II, Fig. 1, deren Wirkungsweise bereits im § 11 eingehend besprochen wurde, vorgenommen. Einige Versuche mögen zunächst den sog. Härtungseffekt augenfällig machen. Es wurde der Absorptionskoeffizient in Aluminium bestimmt, wobei die Strahlung innerhalb der Kugel K durch eingelegte Bleischeibchen gefiltert wurde. Für jedes Bleifilter — ihre Dicke wurde von 0,0 bis 4,2 cm gesteigert — wurden vier Punkte der Absorptionskurve bei 0,2, 4,6 cm Al gemessen. Fig. 6 enthält die Logarithmen der beobachteten Stromwerte — durch additive Konstanten voneinander getrennt — als Funktion der Absorberdicke aufgetragen. Zusammengehörige Punkte ordnen sich

wegen der geringen Dichte von Aluminium trotz der Inhomogenität auf Geraden an, deren unterste der Filterdicke Null, deren oberste der Dicke 4,2 entspricht.

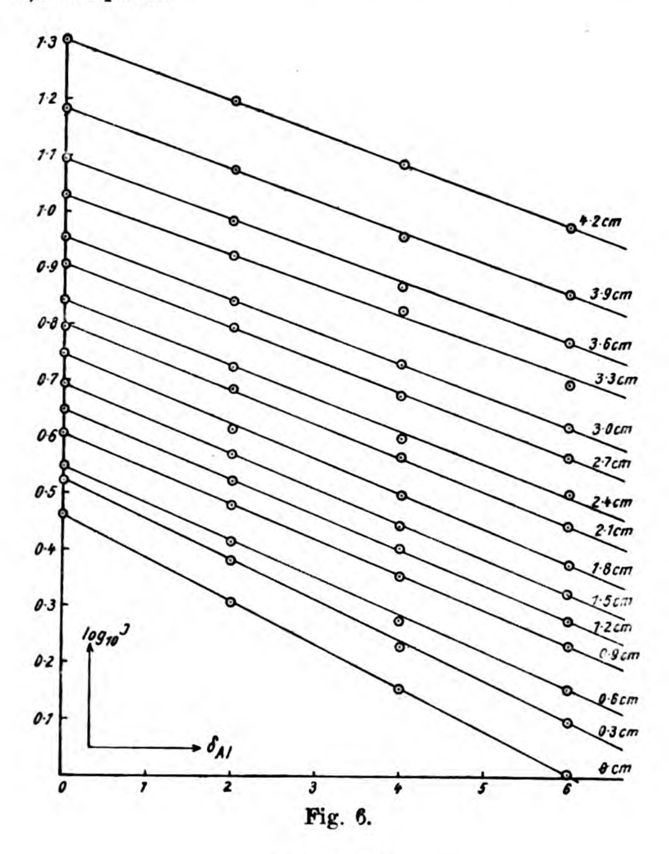


Fig. 6.

Tabelle V.

Filter Pb	μ_{Al}	b/J_0	Filter Pb	μ_{Al}	b/J_0	Filter Pb	μ_{Al}	b/J_0
0 cm	0,176 cm^{-1}	0,415	1,5	0,145	0,142	3,0	0,129	0,037
0,3	0,165	0,328	1,8	0,143	0,116	3,3	0,125	0,033
0,6	0,153	0,283	2,1	0,137	0,076	3,6	0,126	0,011
0,9	0,144	0,184	2,4	0,135	0,065	3,9	0,126	0,001
1,2	0,142	0,146	2,7	0,131	0,058	4,2	0,125	0,000

Die aus der Neigung gerechneten Absorptionskoeffizienten nehmen mit zunehmender Filterdicke zuerst schnell, dann langsamer ab und

bleiben von *Pb* = 3,3 cm an konstant. (Tab. V, Sp. 2, 5, 7.) Diese Bleistärke genügt demnach, um die weiche γ-Strahlung praktisch abzuschneiden.

In der einschlägigen Literatur findet sich mehrfach die Behauptung (vgl. z. B. Russell[30]), daß das Auftreten der Härtungserscheinung an gewisse Kombinationen der Atomgewichte von Filter und Absorber geknüpft sei. Daß das nicht der Fall ist, zeigt Tabelle VI; sie enthält die Resultate, wenn einerseits *Al* als Absorber und *Pb*, *Fe*, *Al* als Filter und andererseits, wenn *Fe* als Filter und *Pb*, *Fe*, *Al* als Absorber verwendet wurden. In allen Fällen tritt, wenn auch quantitativ verschieden, Härtung ein.

Tabelle VI.

Filter	Absorber	Filter	Absorber	Filter	Absorber	Filter	Absorber		
Pb	*Al*; μ	*Fe*	*Al*; μ	*Al*	*Al*; μ	*Fe*	*Pb*	*Fe*	*Al*
0 cm	0,177	0 cm	0,177	0 cm	0,177	0,5 cm	0,758	0,500	0,175
0,6	0,155	1	0,163	1	0,173	1,5	0,787	0,479	0,166
1,2	0,148	2	0,159	2	0,170	2,5	0,676	0,477	0,154
1,8	0,141	3	0,129	3	0,162	3,5	0,666	0,433	0,154

§ 15. Faßt man nun diese Härtungserscheinung als eine Folge der Inhomogenität der Primärstrahlen auf, so muß sie sich zahlenmäßig darstellen lassen, wenn die Absorption für jede Strahlenkomponente im Filter bekannt ist. Versteht man unter a und b diejenige Intensität dieser Komponenten, mit der sie nach Verlassen des Filters den Absorber erreichen, so gilt

$$\begin{aligned} &\text{für die Absorberdicke Null} \quad J_0 = a + b\,, \\ &\text{für die Absorberdicke x} \quad J = a e^{-\mu_1 x} + b e^{-\mu_2 x}\,. \end{aligned} \tag{9}$$

Der für eine homogene Strahlung durch $-\frac{1}{J}\frac{dJ}{dx}$ definierte und so berechnete Absorptionskoeffizient ist bei inhomogener Strahlung nicht konstant, sondern gemäß

$$-\frac{1}{J}\frac{dJ}{dx} = \frac{\mu_1 a e^{-\mu_1 x} + \mu_2 b e^{-\mu_2 x}}{J}$$

mit veränderlicher Absorberdicke variabel. Ist aber, wie z. B. bei *Al* in Fig. 6, die Krümmung so klein, daß über nicht zu große Dicken Gerade gelegt werden können, so wird

$$\mu = -\frac{1}{J}\frac{dJ}{dx} = \left[-\frac{1}{J}\frac{dJ}{dx}\right]_{x=0} = \frac{\mu_1 a + \mu_2 b}{J_0} = \mu_1 + \frac{b}{J_0}(\mu_2 - \mu_1) \quad (10)$$

d. h., die aus der Neigung der Geraden (d. i. Neigung im Ursprung) gerechneten Absorptionskoeffizienten μ variieren mit b, bzw. mit der Filterstärke und müssen als Funktion von $\frac{b}{J_0}$ aufgetragen sich in eine Gerade einordnen, deren Anfangsordinate (μ_1) und Neigung ($\mu_2 - \mu_1$) die wahren Absorptionskoeffizienten in Aluminium ergeben. In stärker absorbierenden Materalien als *Al* wird man wegen der geforderten kleinen Schichtdicken besser nur zwei Stromwerte: J_0 für $x = 0$ und J_δ für $x = \delta$ möglichst genau bestimmen und erhält durch Division der beiden Gln. 9:

$$\frac{J_\delta}{J_0} = e^{-\mu_1 x} + \frac{b}{J_0}\left(e^{-\mu_2 x} - e^{-\mu_1 x}\right). \quad (11)$$

Wieder gibt $\frac{J_\delta}{J_0}$ als Funktion von $\frac{b}{J_0}$ aufgetragen eine Gerade, die mit der Neigung $(e^{-\mu_2 x} - e^{-\mu_1 x})$ die Ordinatenachse in $e^{-\mu_1 x}$ schneidet und daraus μ_1 und μ_2 berechnen läßt.

§ 16. Um diese Beziehungen zu prüfen, benötigt man den Absorptionsverlauf der γ-Strahlung im Filtermaterial, als welches hier fast durchgängig Blei benutzt wurde. Zu diesem Zweck wurden mehrmals Absorptionskurven in *Pb* aufgenommen und graphisch nach dem üblichen Verfahren zerlegt, wie dies an einem Beispiel Fig. 7 zeigt. Übereinstimmend mit den Angaben der Tabelle V gehen die logarithmisch aufgetragenen, um eine additive Konstante vergrößerten Stromwerte (I) erst nach einer Bleidicke von 3,5 cm in eine Gerade über; aus dieser wurden für den Anfangsverlauf die entsprechenden Ordinaten interpoliert und deren Numeri von den beobachteten Zahlen subtrahiert. Die Logarithmen dieser Differenzen liegen, abgesehen vom ersten Punkt, auf der Geraden II, und man erhält:

$$\mu_1 = 0{,}543 \text{ cm}^{-1}; \ \mu_2 = 1{,}43 \text{ cm}^{-1}; \ \frac{a_0}{b_0} = 1{,}30;$$

eine unabhängig davon erfolgte zweite Aufnahme und Zerlegung ergab

$$\mu_1 = 0{,}546 \text{ cm}^{-1}; \ \mu_2 = 1{,}41 \text{ cm}^{-1}; \ \frac{a_0}{b_0} = 1{,}24.$$

Mit Hilfe dieser Daten kann zu jedem beobachteten $J_0 = a + b$ das zugehörige b aus einer entsprechend angefertigten Interpolationskurve bestimmt werden. Auf diese Art wurden z. B. die in Tab. V, Sp. 3, 6, 9,

angegebenen Zahlen erhalten. Trägt man diese, und zwar μ als Ordinate, $\frac{b}{J_0}$ als Abszisse, wie in Fig 8 auf, so erhält man tatsächlich in Bestätigung der Gleichung 10, die ihrerseits eine Konsequenz der gemachten

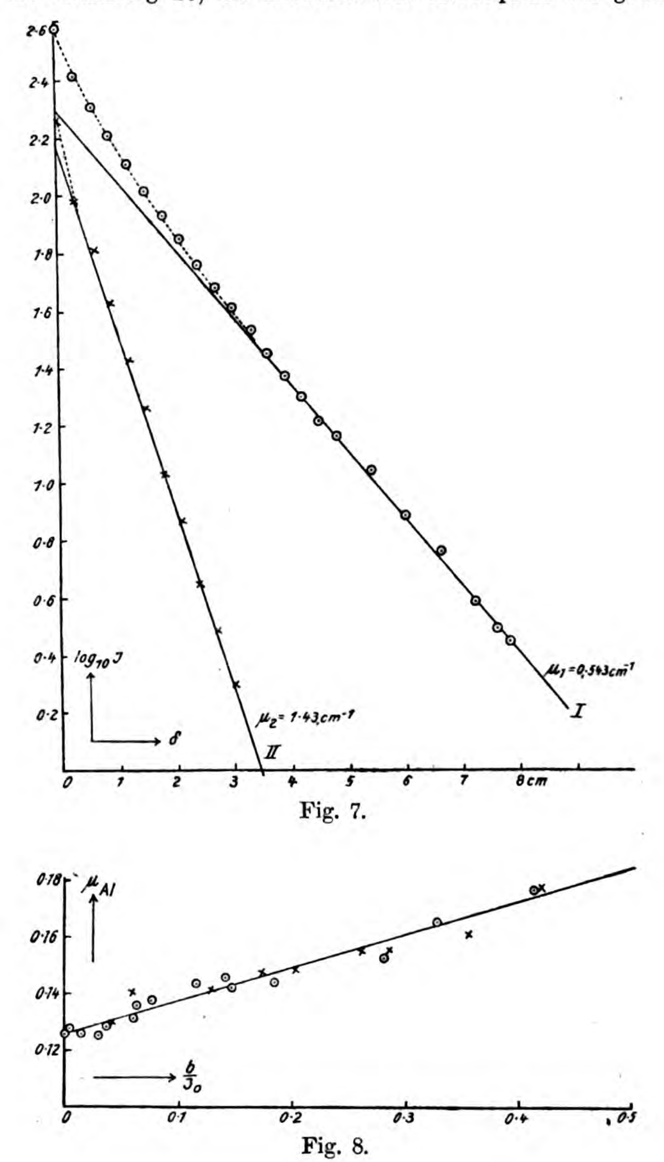


Fig. 7.

Fig. 8.

Annahme über die Inhomogenität darstellt, eine Gerade. Die mit Kreuzen bezeichneten Punkte wurden aus ähnlichen, hier nicht näher besprochenen Messungen erhalten. Man sieht aber aus der Figur, daß die Beobachtungen noch nicht die wünschenswerte Genauigkeit besitzen. Die Ursache dafür liegt größtenteils darin, daß die Filter, um vor jeder Störung sicher zu sein, innerhalb der Kugel K in den Strahlenweg gebracht wurden, bei welcher Manipulation doch durch Umlagerungen des *Ra*-Pulvers kleine Intensitätsänderungen eintreten können, die die Vergleichbarkeit der Messungen stören. Diese Vorsichtsmaßregel wurde nun fallen gelassen und die Filter außerhalb der Kugel (vgl. II, Fig. 1) aufgestellt. Immerhin bedarf es, da in der gewählten Darstellungsweise der Einzelmessung hohes Gewicht zukommt, sehr sorgfältiger Strombestimmungen.

§ 17. Damit ist zweierlei erreicht. Erstens ist der berüchtigte Härtungseffekt quantitativ und qualitativ wohl einwandfrei auf die Inhomogenität der verwendeten γ-Strahlung zurückgeführt und zweitens ist eine experimentelle Methode gewonnen, die es gestattet die zwei Absorptionskoeffizienten μ_1 und μ_2 auch aus relativ dünnen Absorberschichten zu bestimmen, sofern sie nur einmal für ein bestimmtes, als Filter zu benutzendes Material (in unserm Falle Blei) bekannt sind. Dadurch ist man imstande auch solche Substanzen zur Beobachtung heranzuziehen, für die eine Beschaffung von Quantitäten, wie sie das gewöhnliche Verfahren benötigt, unmöglich wäre. Weiter ist der nicht zu unterschätzende Vorteil damit verbunden, daß man gleichzeitig mit den großen Schichtdicken die Messung an kleinen Ionisationsströmen vermeidet, bei denen die unvermeidlichen Bestimmungfehler und spontanen Änderungen der natürlichen Zerstreuung großen Einfluß bekommen und ein genaues Resultat illusorisch machen.

Bei den endgültigen Messungen (§ 21) wurden J_0 und J_δ für sechs bis neun verschiedene Filterdicken, die von 0,3 bis 1,8 cm gesteigert wurden, bestimmt. Jeder Wert J_0 oder J_δ ist ein Mittel aus 10 Einzelmessungen; über die dabei erreichte Präzision orientiert ein Blick auf Fig. 9, in der entsprechend Gl. 11 $\frac{J_\delta}{J_0}$ als Ordinate, $\frac{b}{J_0}$ als Abszisse aufgetragen ist, und zwar für die Substanzen *Pb*, *Sn*, *Hg*, *Zn*, *Cu*, *Fe*, *Al*, *S*, die in Rücksicht auf die spätere Tabelle VIII herausgegriffen sind. Die ausgezogenen Geraden sind durchweg aus Gl. 9 nach der Methode der kleinsten Qnadrate gerechnet; der Zweck dabei war nur der, das ganze Beobachtungsmaterial gleichartig, unbeeinflußt durch Subjektivität, zu verwerten. An sich wäre die Berechnungsart nicht

am Platz, da nicht die direkt beobachteten Größen J_0 und $J\delta$, vielmehr $J\delta$, a und b benutzt werden; und weiter die Fehlerquadratsumme zum Minimum gemacht wird nicht für die gesuchten Größen μ_1 und μ_2, sondern für ihre Funktionen $e^{-\mu_1\delta}$ und $e^{-\mu_2\delta}$. Doch fällt diese Inkorrektheit praktisch nicht ins Gewicht gegenüber dem erzielten Vorteil der Einheitlichkeit.

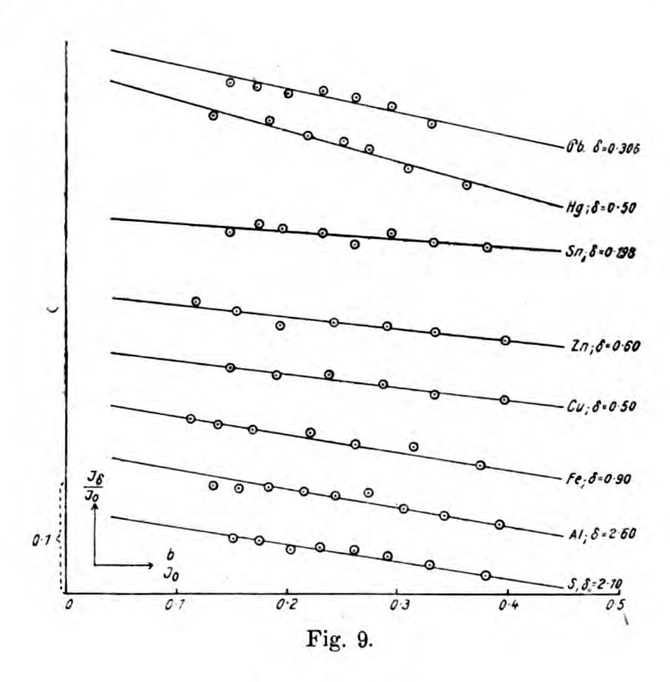


Fig. 9.

Tabelle VII.

δ	$J\delta$	$J'\delta$	δ	$J\delta$	$J'\delta$	δ	$J\delta$	$J'\delta$
0	4,636	4,397	3,0	1,119	1,138	6,0	0,332	0,334
0,3	3,926	3,821	3,3	0,995	1,014	6,3	0,301	0,300
0,6	3,359	3,312	3,6	0,860	0,885	6,6	0,267	0,267
0,9	2,913	2,875	3,9	0,782	0,775	6,9	0,238	0,237
1,2	2,523	2,517	4,2	0,680	0,687	7,2	0,204	0,213
1,5	2,197	2,197	4,5	0,619	0,611	7,5	0,188	0,189
1,8	1,892	1,920	4,8	0,535	0,540	7,8	0,170	0,167
2,1	1,688	1,678	5,1	0,481	0,478	8,1	0,151	0,149
2,4	1,485	1,473	5,4	0,425	0,427	8,4	0,135	0,134
2,7	1,278	1,296	5,7	0,372	0,377	8,7	0,119	0,120

§ 18. Eine Probe für die Richtigkeit des geschilderten Verfahrens liegt darin, daß die mit der Filtermethode erhaltenen Absorptionskoeffizienten zusammen mit dem aus der Bleikurve bekannten Komponentenverhältnis $\frac{a_0}{b_0}$ imstande sein müssen, jede (ohne Filterung) über größere Schichtdicken beobachtete Absorptionskurve zu befriedigen. Tabelle VII enthält ein Beispiel für Eisen; $J\delta$ ist beobachtet, $J'\delta$ gerechnet nach Gl. 9 mit den aus § 16 und der Fig. 9 gegebenen Konstanten:

$$\frac{a_0}{b_0} = 1{,}30 \quad \mu_1 = 0{,}356 \quad \mu_2 = 0{,}632 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Absolutwerte a und b sind dem letzten Kurventeil angepaßt. Die Übereinstimmung zwischen $J\delta$ und $J'\delta$ ist, abgesehen von den ersten Werten, sehr gut. Gleich befriedigende Resultate ergaben analoge Versuche an *C*, *Al* und *Zn*, doch ist bei allen, ebenso wie dies in Tab. VII und an der Bleikurve II der Fig. 7 zu bemerken ist, eine Anfangsabweichung vorhanden, welche auf eine dritte Komponente, die nach wenigen Millimetern *Pb* absorbiert ist, schließen läßt.

§ 19. Zur Feststellung dieses Sachverhalts wurde die Anfangsabsorption in einigen dieser Substanzen nochmals genauestens durchgemessen und die Differenz $J\delta - J'\delta$ gebildet. Die Logarithmen dieser Differenzen sind in Fig. 10 in Abhängigkeit von der Schicht-

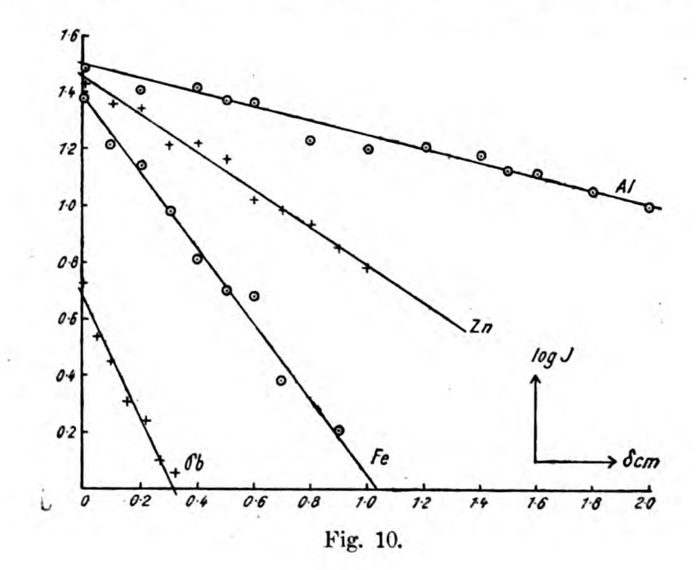


Fig. 10.

dicke gezeichnet. Da die Intensität dieser weichen γ-Strahlung klein ist und alle Beobachtungsfehler in dieser Darstellung auf sie überwälzt werden, läßt die Genauigkeit zu wünschen übrig. Immerhin ist die Linearität zu erkennen und man erhält als Absorptionskoeffizienten μ_3 die Werte:

	Pb	*Zn*	*Fe*	*Al*
$\mu_3 =$	4,6	1,44	3,0	0,57 cm^{-1}.

Das Intensitätsverhältnis der drei Komponenten K_1, K_2, K_3, deren Absorptionskoeffizienten in *Al* gefunden wurden, zu: $\mu_1 = 0{,}127$; $\mu_2 = 0{,}23$; $\mu_3 = 0{,}57$ cm^{-1} ergibt sich in der benutzten Versuchsanordnung angenähert zu

$$K_1 : K_2 : K_3 = 8 : 6 : 1 .$$

§ 20. Es handelt sich nun darum, die Provenienz dieser drei Strahlungen festzustellen; vor allem die der relativ durchdringenden und kräftigen Komponente K_2 deren Vorhandensein neu ist. Leider gelingt es nicht, in meiner Versuchsanordnung reines *RaC* zu verwenden, da die so erhältlichen Stromstärken viel zu klein sind. Unter Verzicht auf quantitativ verwertbare Resultate mußte zu Strahlenkegeln mit großem Öffnungswinkel übergegangen werden. Die plattenförmige Elektrode eines „auf den Kopf gestellten“ Wulfschen Elektrometers tauchte in ein zylindrisches Ionisationsgefäß von 13 cm Höhe und 20 cm Durchmesser, dessen Grundplatte auf einer 0,6 cm dicken Bleibasis stand; dadurch waren β-Strahlen und der überwiegende Teil der weichen γ-Strahlung K_3 ausgeschaltet. 4 cm darunter war das Präparat derart in *Pb* montiert, daß seine Strahlung, abgesehen von dem etwa 65^0 betragenden Raumwinkel zur Ionisierungskammer, allseitig durch 6 bis 10 cm Blei geschützt war. In den Strahlengang wurden *Pb*-Platten bis zur Dicke von 2,6 cm eingeschaltet und so der Absorptionsverlauf geprüft; wegen der mitgemessenen Sekundärstrahlung ist derselbe gefälscht, doch sollte sich qualitativ ein Unterschied ergeben je nach der Zusammensetzung der Primärstrahlung. Verglichen wurde die Strahlung einer auf *Pt*-Blech nach bekannter Methode abgeschlagenen Menge *RaC* mit einem schwachen *Ra*-Standard-Präparat, in dem alle Zerfallsprodukte im Gleichgewicht standen. Die Kontrollmessungen an *RaC* ergaben dessen Reinheit durch die vollkommen exponentiell verlaufende zeitliche Abfallskurve mit der daraus gerechneten Abklingungskonstanten 0,0355 min^{-1}.

Der Verlauf der Absorption war nun sowohl bei *RaC* als bei *Ra* genau der gleiche, und zwar ergab er, trotz des großen Öffnungswinkels,

logarithmisch aufgetragen vollkommen parallele Gerade; als Mittel aus einer größeren Zahl von Einzelversuchen wurden die folgenden, nur zu relativen Betrachtungen verwendbaren Absorptionskoeffizienten erhalten

$$Ra;\ \mu_{Pb} = 0{,}654 \qquad Ra\,C:\ \mu_{Pb} = 0{,}650\,.$$

Die beiden harten Komponenten, die bei dieser Anordnung (der exponentielle Absorptionsverlauf ist, vgl. § 9, kein Gegenbeweis) jedenfalls zur Messung kommen, müssen demnach, da durch die Abtrennung aller andern Zerfallsglieder qualitativ nichts geändert wurde, von *Ra C* ausgehen.

Über K_3 sagt dieser Versuch nichts aus, doch ist dieses durch die oben mitgeteilten Zahlenwerte genügend charakterisiert. Moseley und Makower[21]) geben den Absorptionskoeffizienten der härtesten Strahlung von *RaB* in *Pb* zwischen 4 und 6 cm^{-1} an; in *Al* ist er nach Rutherford und Richardson[16]) gleich 0,51 cm^{-1}; beides in Übereinstimmung mit den Zahlen des vorigen Paragraphen. I. Szmidt[22]) findet, daß sich die Energie der harten γ-Strahlung von *RaB* zu der Gesamtstrahlung von *Ra C* verhält, wie 45 : 639, also 7,1 Proz. derselben betrage. Nach § 19 ergibt sich das analoge Verhältnis hier zu 1 : 14, das sind 7,15 Proz. Da kann wohl kein Zweifel sein, daß K_3 der harten γ-Strahlung von *RaB* entspricht*).

Was K_1 und K_2 betrifft, so fällt die Analogie auf, daß auch Rutherford und Andrade[23]) bei ihren Spektralaufnahmen der harten γ-Strahlung außer mehreren schwachen zwei starke Linien erhalten haben von denen der einen die Wellenlänge $\lambda_1 = 0{,}099 \cdot 10^{-8}$ cm, der anderen (eine Doppellinie) die mittlere Wellenlänge $\lambda_2 = 0{,}164 \cdot 10^{-8}$ cm zukommt. Allerdings wäre das Stärkeverhältnis verkehrt, da die weichere Strahlung dort die stärkere Linie und hier den schwächeren Strom gibt. Doch bildet das kein wesentliches Bedenken, da photographische und Ionisierungs-Intensitäten nicht miteinander vergleichbar sind. Schwerer wiegt der folgende Einwand: Trägt man sich nach dem Vorgange M. Siegbahns[24]) die Logarithmen der Massenabsorption $\frac{\mu}{\varrho}$, die die charakteristischen Strahlen verschiedener Elemente in Aluminium erleiden[25]), als Funktion des Logarithmus der Wellenlänge dieser Strahlung auf, so erhält man lineare Abhängigkeit. Unter der Voraussetzung,

*) Dagegen differiert μ_{Pb} sehr von dem bei Hess und Lawson[10]) angegebenen Werte 1,93 cm^{-1}, der viel näher an jener Zahl liegt, die hier K_2 zugeschrieben wird.

daß diese auf die hohen Frequenzen der γ-Strahlung extrapolierbar ist, und letztere in *Al* keine selektive Absorption erfährt, lassen sich daraus die zu den beobachteten Absorptionskonstanten gehörigen Wellenlängen ermitteln. Man erhält so:

$K_1 \ldots \lambda_1 = 0{,}139$, $K_2 \ldots \lambda_2 = 0{,}174$, $K_3 \ldots \lambda_3 = 0{,}240 \cdot 10^{-8}$ cm.

Ein Vergleich mit den Rutherfordschen Angaben zeigt, daß K_2 recht gut mit der starken Doppellinie identisch sein kann, während die Übereinstimmung der kürzeren Wellenlänge für K_1 schlecht ist. Doch kann dies auf die Mangelhaftigkeit obiger Voraussetzungen zu schieben sein.

Nach M. Siegbahn[26]) kann die Wellenlänge $0{,}164 \cdot 10^{-8}$ mit den α-Linien der *K*-Serie sowohl von *Pb*, als von *Bi* identisch sein. In Rücksicht auf die Isotopie des *Ra C* mit *Bi*, wird man nicht in Zweifel sein, daß man es mit einer charakteristischen *Bi*-Strahlung zu tun hat, die von der härteren γ-Type in *Ra C* ausgelöst wird. Woher die letztere stammt, kann vorläufig nicht entschieden werden; man könnte an die „Beschleunigungs"-Strahlung der β-Partikel denken.

VII. Die Absorptionsmessungen.

§ 21. Mit der Versuchsanordnung II, Fig. 1 und nach den in den §§ 7 11, 16, 17 erläuterten Prinzipien wurden in 30 chemischen Elementen und einigen Flüssigkeiten die Absorptionskoeffizienten μ_1 und μ_2 der γ-Strahlung von *Ra C* bestimmt. Die hauptsächlichsten Versuchsbedingungen seien kurz zusammengestellt: 1. Vermeidung jeglicher den Absorber umgehenden Sekundärstrahlung aus der Umgebung. 2. Vermeidung der vom Absorber stammenden Sekundärstrahlung. 3. Filtermethode, also Messung an dünnen Absorberschichten. 4. Nahezu paralleles Primärstrahlenbündel definierten Querschnittes. 5. Anwendung eines Magnetfeldes zur Entfernung primärer und sekundärer β-Strahlen. 6. Dünnwandige Ionisierungskammer. 7. Genaue Bestimmung der natürlichen Zerstreuung.

Zunächst seien die Resultate im Vergleich mit denen anderer Autoren besprochen; Tab. VIII enthält die Zahlenangaben. Die obigen Versuchsbedingungen sind nach Ansicht des Verfassers notwendig und hinreichend, um eindeutige Ergebnisse zu erzielen; doch wurden sie bisher nicht eingehalten, so daß im allgemeinen Zahlen für μ erhalten wurden, die einerseits je nach der Filterung zwischen μ_1 und μ_2 liegen, andrerseits je nach den Versuchsbedingungen durch Sekundärstrahlung gefälscht sind. Am wenigsten übersichtlich sind in dieser

Beziehung die Beobachtungen von Allen[27]), bei denen gegen die Bedingungen 1, 2, 4, 5 verstoßen wurde; der Einfluß der störenden Faktoren läßt sich kaum qualitativ verfolgen und die stellenweise Übereinstimmung der Resultate halte ich für zufällig. (Zeile 3.) Die Versuche von Soddy und Russell[11, 13, 14]), insbesondere die mit der Halbkugelanordnung angestellten, sind eher diskutierbar, obwohl auch hier

Tabelle VIII.

Beobachter		*Pb*	*Hg*	*Zn*	*Cu*	*Fe*	*S*	*Al*
1. Hess und Lawson		0,535	0,636		0,349			
2. Brommer			0,641					
3. Allen		0,554	0,621		0,333	0,262	0,079	
4. Soddy und Russell		0,495	0,642	0,278	0,351	0,304	0,078	0,111
5. Wigger	beob.	0,241	0,283	0,141	0,191	0,159	0,040	0,054
	korrig.	0,555	0,652	0,325	0,440	0,366	0,092	0,124
6. Kohlrausch		0,535	0,621	0,327	0,397	0,356	0,091	0,127

die Nichtbeachtung von Vorschrift 1 den Überblick erschwert. Ihre Messungen wurden bereits in § 9 ausführlich besprochen; infolge der nicht ausgeschalteten Sekundärstrahlung vom Absorber sind, wie Tab. VIII, Zeile 4 zeigt, die Angaben für μ durchschnittlich um 12 Proz. zu klein. Hierher gehören auch die Messungen Russells[28]) an Quecksilber ($\mu_{Hg} = 0{,}595$). Brommer[7]) sowie Hess und Lawson[9, 10]) umgeben das Präparat allseitig mit dem Absorber. Dadurch ist die Umgebungs-Strahlung zwar immer im gleichen Maß geschwächt, wie die direkte Strahlung, doch ist naturgemäß die Versuchsbedingung 2 nicht erfüllt. Man kann nach dieser Methode — wenn die Sekundärstrahlung nicht an sich, wie bei den schweren Elementen, schwach ist — erst dann richtige Resultate bekommen, wenn der Absorber die Sättigungsdicke für die Sekundärstrahlung erreicht hat. Man vergleiche die Störungen die Hess und Lawson bei Kupfer erhalten haben. Den gestellten experimentellen Anforderungen kommt am nächsten die Versuchsanordnung von Wigger[29]), der zwar die Absorber direkt auf das Ionisationsgefäß auflegt, dieses aber so lange (105 cm) dimensioniert, daß die Primärstrahlrichtung erheblich vor allen andern ausgezeichnet ist. Die γ-Strahlen werden zuerst durch 2,8 cm *Pb* gefiltert, so daß vorwiegend an K_1 gemessen wird. Leider ist ihm bei der Auswertung seiner Resultate ein Rechenfehler unterlaufen, und seine Absorptionskoeffizienten sind um ein Vielfaches zu klein ausgefallen. Soddy und Russell vermuten, daß er den Blindversuch-Strom nicht in Rechnung

gezogen habe. Diese Annahme ist leider ohne Nachprüfung allgemein akzeptiert und das sorgfältig beobachtete Zahlenmaterial als wertlos angesehen worden. Da nun Wigger überall in seinen Tabellen ausdrücklich erwähnt, daß er $\frac{1}{t} - \frac{1}{T}$ bildet, wobei t der Meßzeit mit, T ohne Präparat entspricht, scheint mir obige Vermutung unrichtig. Viel näherliegend ist der Verdacht, daß er mit Briggschen Logarithmen gerechnet und nachher vergessen hat, auf natürliche zurückzugehen, d. h. mit $\frac{1}{\log e} = 2{,}303$ zu multiplizieren. Und in der Tat erhält man durch diese nachträgliche Korrektion an den von ihm angegebenen Werten (Zeile 5) fast durchweg Zahlen, die sich wegen der angenäherten Gleichheit der experimentellen Anlage mit den hier gefundenen decken*).

Anmerkung bei der Korrektur. Inzwischen ist in den Annalen **52**, 709, 1917 eine Arbeit von B. Keetman erschienen, die sich ebenfalls mit der Absorption der γ-Strahlung befaßt. Auch hier sind die Versuchsbedingungen 1) und 2) nicht oder nur unvollständig erfüllt. Ich halte es für zwecklos den dabei auftretenden verwickelten Absorptionserscheinungen im einzelnen nachzugehen. Man versuche doch nur einmal eine frei brennende starke Lichtquelle (Bogenlampe) in einem Zimmer mit weißgetünchten, also reflektierenden Wänden zu photometrieren. Es ist selbstverständlich, daß sich der scheinbare Extinktionskoeffizient einer großen zwischengeschalteten Rauchglasplatte mit der Plattengröße und mit ihrer jeweiligen Stellung ändert, je nachdem das Photometer mehr vor der Reflexionsstrahlung der Wände, oder die Wände mehr vor der direkten Strahlung der Lichtquelle geschützt werden. Nun ändere man noch das Reflexionsvermögen der Zimmerwände von Ort zu Ort, lasse die Glasplatte eine kräftige Fluoreszenzstrahlung aussenden und die Farben verschieden absorbieren. Daß man dann Resultate erhält, die sich als Härtung, „Verweichung", Beeinflussung durch schräge Strahlung und ähnliches deuten lassen, ist nicht verwunderlich; im Gegenteil, ein eindeutiges Resultat wäre überraschend. Positive Folgerungen aus derart unübersichtlichen Versuchen zu ziehen, ist gefährlich. —

§ 22. In Tabelle IX sind die hier erhaltenen (mit kleinsten

*) Der Gleichförmigkeit halber sind für Blei die Zahlen angegeben, die aus den Beobachtungen der Fig. 9 erhalten wurden, obwohl ich den nicht nach der Filtermethode gewonnenen Wert $\mu_{Pb} = 0{,}544$ für richtiger halte. Ebenso ist der Wert μ_{Hg}, wie Fig. 11 zeigt, etwas zu klein.

Tabelle IX.

	Form	A	N	ϱ	ϱ'	n	δ	μ'_1	μ'_2	$\frac{\mu'_1}{\varrho'}$	$\frac{\mu'_2}{\varrho'}$	μ_1	μ_2
C	Graphit, gepreßt	12	6	1,8	1,78	9	3,60	0,0871	0,1548	0,0489	0,0870	0,087	0,153
Na	gezogen	23	11	0,97	∾	8	2,50	0,0449	0,0833	0,0463	0,0859	0,045	0,083
Mg	Blech	24,3	12	1,74	1,69	8	1,43	0,0808	0,1470	0,0478	0,0870	0,083	0,151
Al	„	27,1	13	2,70	2,72	9	2,60	0,1270	0,2303	0,0467	0,0848	0,126	0,229
P	gepreßt *)	31,0	15	2,20	1,62	7	1,32	0,0804	0,1460	0,0496	0,0901	0,109	0,198
S	gegossen	32,1	16	2,0	2,00	8	2,10	0,0914	0,1905	0,0458	0,0965	0,091	0,193
	gepreßt				1,69	8	1,86	0,0732	0,1653				
K	gegossen	39,1	19	0,86	0,87	7	2,10	0,0466	0,0743	0,0559	0,0772	0,048	0,066
	„					6	1,80	0,0516	0,0601				
Ca	*	40,1	20	1,55	1,67	7	1,54	0,0767	0,1138	0,0466	0,0719	0,077	0,111
						7	1,54	0,0790	0,1261				
Fe	Blech	55,8	26	7,9	7,90	8	0,90	0,3562	0,6316	0,0451	0,0799	0,356	0,632
Co	„	59,0	27	8,6	8,75	7	0,103	0,4040	0,6623	0,0461	0,0756	0,396	0,650
Ni	„	58,7	28	8,8	8,95	6	0,614	0,4055	0,7820	0,0463	0,0851	0,408	0,749
	„					8	0,552	0,4235	0,7413				
Cu	„	63,6	29	8,9	8,93	6	0,500	0,3966	0,7030	0,0444	0,0787	0,395	0,700
Zn	„	65,4	30	7,1	7,21	6	0,600	0,3270	0,5739	0,0453	0,0796	0,322	0,565
As	*	75,0	33	5,72	5,80	8	0,835	0,2535	0,4898	0,0437	0,0844	0,250	0,483
Se	gegossen	79,2	34	4,8	4,27	8	0,645	0,1870	0,3165	0,0431	0,0816	0,207	0,392
	„					7	0,381	0,1808	0,3800				
Zr	gepreßt *)	90,6	40	6,4	3,87	7	0,137	0,1590	0,3790	0,0411	0,0980	0,263	0,627
Nb	„ *)	93,5	41	7,1	3,41	8	0,177	0,1453	0,3156	0,0426	0,0925	0,303	0,657
Mo	gehämmert	96,0	42	9,0	7,43	8	0,542	0,3076	0.7160	0,0414	0,0964	0,373	0,867
Ag	Blech	107,9	47	10,5	∾	7	0,610	0,4505	0,9861	0,0429	0,0939	0,451	0,986
Cd	gegossen	112,4	48	8,6	8,67	8	0,410	0,3533	0,8450	0,0407	0,0975	0,350	0,838
Sn	Blech	118,7	50	7,28	7,30	8	0,198	0,3016	0,7180	0,0411	0,0946	0,299	0,689
	„					8	0,303	0,3190	0,6481				
	„					8	0,400	0,3016	0,7041				
	„					8	0,501	0,2782	0,6901				
Sb	*	120,2	51	6,6	6,64	8	1,21	0,2837	0,6120	0,0412	0,0974	0,272	0,643
						7	0,685	0,2636	0,6810				
Te	gepreßt	127,5	52	6,25	5,20	8	0,542	0,2157	0,3973	0,0426	0,0776	0,266	0,485
	„					8	0,652	0,2274	0,4073				
M	gehämmert *)	184,0	74	19,1	11,6	7	0,415	0,5164	1,367	0,0445	0,1178	0,850	2,25
Au	Blech	197,2	79	19,3	∾	7	0,640	0,9010	2,303	0,0470	0,1194	0,901	2,30
Hg	flüssig	200,6	80	13,7	∾	8	0,50	0,6210	1,729	0,0453	0,1262	0,621	1,73
Pb	Blech	207,2	82	11,3	11,34	7	0,306	0,5352	1,496	0,0472	0,1318	0,533	1,49
Bi	gegossen	208,0	83	9,8	9,41	8	0,264	0,3550	1,678	0,0392	0,1666	0,383	1,63
	„				9,78	8	0,376	0,3985	1,514				

*) zu *P*: roter Phosphor.
„ *Ca*: aus einem elektrolytisch gewonnenen Stück (Kahlbaum) geschnitten.
„ *As* und *Sb*: aus natürlich vorkommenden Stücken gefeilt.
„ *Zr* und *Nb*: schwach oxydhaltig.
„ *Mo* und *M*: lufthaltig, daher erniedrigtes ϱ; ebenso bei den gepreßten Substanzen.

Quadraten aus den Beobachtungen gerechneten) Absorptionskoeffizienten zusammengestellt. Angegeben sind bei jedem Absorber die angewendete Form (gegossene, gepreßte, käufliche Bleche usw.) Atomgewicht A, Atomnummer N, Dichte des Elements ϱ, gemessene Dichte ϱ', Zahl n der zur Berechnung benutzten Beobachtungspunkte, Absorberdicke δ: ferner die der Dichte ϱ' entsprechenden Absorptionskoeffizienten μ_1' und μ'_2, die Absorption der Masseneinheit $\frac{\mu_1'}{\varrho'}$ und $\frac{\mu_2'}{\varrho'}$ und die daraus gerechneten μ_1, μ_2 des Elements der Dichte ϱ. Letzteres ist den Tabellen in Landolt-Börnstein (1912) entnommen. ϱ', die „scheinbare" Dichte, unterscheidet sich von ϱ wesentlich nur bei den gepreßten und gehämmerten Substanzen wegen Lufteinschlusses. Für einige Materialien wurde teils wegen des abweichenden Ergebnisses, teils wegen äußerer Störungen (z. B. Inkonstanz von N. Z., das meist vor und nach jeder Beobachtungsserie kontrolliert wurde) die Beobachtung wiederholt, so für *S*, *K*, *Ca*, *Ni*, *Se*, *Sb*, *Te*, *Bi*. Die vier an verschiedenen dicken Zinnblechen vorgenommenen, sonst identischen Versuchsreihen lassen den Fehler des Resultats zu 5,6 Proz. für μ_1 und 4,3 Proz. für μ_2 berechnen. Im Mittel wird man den Angaben für μ eine Genauigkeit von rund 5 Proz. zusprechen können, ein, wie die Regelmäßigkeit der Fig. 11 zeigt, eher zu ungünstiges Urteil. Fehler in der Dicken- und Dichtenbestimmung kommen dagegen kaum in Betracht.

Tabelle X.

Substanz	ϱ'	μ_1'	μ_2'	$\frac{\mu_1'}{\varrho'}$	$\frac{\mu_2'}{\varrho'}$
Äther	0,710	0,0406	0,0595	0,0572	0,0837
Terpentin	0,784	0,0406	0,0874	0,0518	0,1114
Wasser	1,0	0,0549	0,0998	0,0549	0,0999
Glyzerin	1,246	0,0672	0,1174	0,0540	0,0950
Chloroform	1,480	0,0630	0,1505	0,0426	0,1017
Bromoform	2,836	0,1179	0,2612	0,0416	0,0920

Die Resultate von Messungen an Flüssigkeiten enthält Tabelle X; diese waren in — ursprünglich für optische Versuche bestimmte — Absorptionsröhren gefüllt, deren Durchmesser 3 cm, deren Länge (Absorberdicke) 2 cm betrug. Die Flüssigkeitschichte war beiderseits durch zwei je 0,236 cm dicke Glasplatten abgeschlossen; zwei gleich beschaffene Glasplatten wurden bei der J_0-Messung in den Strahlengang gestellt.

§ 23. In Fig. 11 sind die Massenabsorptionskoeffizienten $\frac{\mu_1}{\varrho}$, $\frac{\mu_2}{\varrho}$, als Funktion der Atomnummern N, graphisch dargestellt. In erster Annäherung bleibt die Absorption der härteren Strahlung $\frac{\mu_1}{\varrho}$ konstant während sie bei der weicheren $\frac{\mu_2}{\varrho}$ mit der Atomnummer, bzw., da dies das allgemeine Aussehen der Kurve nicht ändert, mit dem Atomgewicht wächst. In beiden Fällen nimmt also die Absorption pro Atom $\left(\frac{\mu A}{\varrho}\right)$ mit dem Gewicht des Atoms zu, und zwar bei II stärker wie bei I.

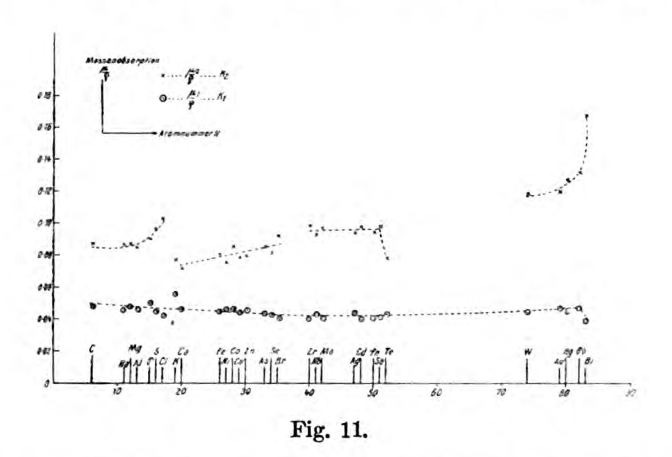


Fig. 11.

Überraschend ist bei II das Verhalten der leichteren Elemente C bis Cl, da bisher im allgemeinen ein solcher Einfluß der niederen Atomgewichte auf die Absorption nicht bemerkt wurde. Größere Abweichungen, die die Fehlergrenzen übersteigen, liegen in Kurve I vor nur bei K und Bi, in Kurve II bei Te. Alle drei Werte sind aus Doppelmessungen gewonnen; während man bei K, wo die Einzelwerte aus unbekannten Ursachen schlecht übereinstimmen, auch dem Mittelwert kein großes Vertrauen entgegenbringen wird, scheinen — nur nach der Meßpräzision geurteilt — die Abweichungen bei Bi und Te reell zu sein.

In Fig. 11 sind für Cl und Br die an Chloroform und Bromoform (Tab. 11) erhaltenen Zahlen eingetragen. Die Messungen dieser Tabelle zeigen nämlich deutlich die bekannte Tatsache, daß die Absorption eine additive Eigenschaft ist. Der ziemlich konstante Wert,

den die Beobachtungen an Äther, Wasser, Terpentin und Glyzerin ergaben, und der im Mittel

$$\frac{\mu_1}{\varrho} = 0{,}054; \ \frac{\mu_2}{\varrho} = 0{,}098$$

beträgt, ändert sich sprunghaft, sowie es sich um eine Verbindung handelt, in der ein Element mit höherem Atomgewicht und geändertem Wert für $\frac{\mu}{\varrho}$ dominiert. Wegen des geringen Einflusses der leichten aber stärker absorbierenden H- und C-Atome auf den Gesamtwert wurden daher die Messungen an $HCCl_3$ und $HCBr_3$ als für Cl und Br gültig angesehen.

Bei der Diskussion der Fig. 11 werde von der Annahme ausgegangen, daß K_2 eine von K_1 in $Ra\,C$ ausgelöste und diesem bzw. Bi charakteristische Strahlung sei. Nach der bisherigen Erfahrung an Röntgenstrahlung, die die Gültigkeit der Stokesschen Regel betreffs der größeren Wellenlänge erregter Fluoreszenzstrahlung erwiesen hat, würde man erwarten, daß eine von Bi stammende Strahlung nicht imstande ist, neuerlich in Bi Sekundärstrahlung zu erregen uud daher in diesem Element ein Absorptionsminimum haben müßte. Das ist nicht der Fall, im Gegenteil wird K_2 in Bi am stärksten von allen gemessenen Elementen absorbiert. Dies kann, die Richtigkeit der obigen Annahme vorausgesetzt, zweierlei Ursachen haben. Entweder gilt die Stokessche Regel für so kleine Wellenlängen nicht mehr, oder aber, es wird der Mehraufwand an Energie, der sich in der hohen Absorption bei den schweren Elementen zeigt, nicht für die Auslösung einer sekundären Wellenstrahlung verwendet. Das letztere scheint mir insofern wahrscheinlicher, als sich aus anderen Versuchen (vgl. z. B. § 13 und Lit.-Nachw. Nr. 18) ergeben hat, daß die sekundäre γ-Strahlung — entgegengesetzt dem Gang der Absorption in Kurve II, Fig. 11 — mit abnehmendem Atomgewicht zunimmt; daß dagegen die sekundäre β-Strahlung wächst mit steigendem Atomgewicht. Es würde sonach die stärkere Absorption in II zur Aussendung sekundärer Elektronen, die nicht von sekundärer γ-Strahlung begleitet ist, benutzt werden. Damit stimmt auch der weitere Umstand, daß nach den Ergebnissen des Kap. IV die auftretende sekundäre γ-Strahlung von K_1 herzurühren scheint. Wie immer es sei, jedenfalls ist das Verhalten von K_2 bezüglich seiner Absorption abnormal. Das gleiche gilt von K_1, denn eine derartige Unempfindlichkeit des Absorptionskoeffizienten gegen die Atomstruktur des Absorbers kommt, meines Wissens, nur bei diesen kürzesten Wellenlängen vor. Es ist daher auch nicht möglich, wie in

Aussicht genommen war, aus dieser so schwach ausgesprochenen Abhängigkeit Rückschlüsse auf den Ursprung der Strahlung K_1 zu ziehen; es ist somit den letzten Worten des § 20 nichts hinzuzufügen.

VIII. Zusammenfassung.

§ 24. Zweck der Untersuchung war, Klarkeit zu bringen über die vielen Widersprüche und Unstimmigkeiten, die die bisherigen Beobachtungen in bezug auf die Absorption der harten γ-Strahlung erbracht hatten. Die experimentelle Durcharbeitung des gesamten Erscheinungsgebietes hat ergeben:

Die unter normalen Verhältnissen zur Wirkung kommende γ-Strahlung von Radium, die gewöhnlich als die „harte" Strahlung bezeichnet wird, setzt sich aus drei Komponenten K_1, K_2, K_3, zusammen, deren Intensitätsverhältnis in der benutzten Apparatur, gemessen an Ionisierungsenergie, angenähert wie 8 : 6 : 1 ist. Die Absorptionskoeffizienten in *Al* ergeben sich zu:

$$\mu_1 = 0{,}127;\ \mu_2 = 0{,}230;\ \mu_3 = 0{,}57\ \text{cm}^{-1}.$$

K_3 entspricht der bekannten härtesten γ-Type von *RaB*, ist durch mehrere Millimeter *Pb* vollkommen absorbiert und sei im folgenden nicht weiter berücksichtigt. K_1 und K_2 stammen von *RaC*; entsprechend den obigen Werten von μ kommen ihnen — normale (§ 20) Verhältnisse vorausgesetzt — die Wellenlängen $\lambda_1 = 0{,}139$, $\lambda_2 = 0{,}174 \cdot 10^{-8}$ cm zu. K_2 ist als eine von K_1 in *RaC* ausgelöste charakteristische Strahlung, bzw. als α-Linie der *K*-Serie von Wismut anzusprechen, während der Ursprung von K_1 unbekannt ist.

Infolge der Inhomogenität der Primärstrahlung erfolgt die Absorption eines parallelen γ-Bündels erst dann nach einem einfachen Exponentialgesetz, wenn die weiche Komponente gänzlich absorbiert ist Solange dies nicht der Fall ist, wird der Absorptionskoeffizient des Strahlengemisches scheinbar kleiner, die Strahlung durchschnittlich härter. In diesem Sinne härtet jedes als Filter benutztes Material M_1 die Strahlung für jedes (gleiches oder verschiedenes) als Absorber verwendetes Material M_2. Die Größe dieser Härtung hängt von der Schichtdicke des Filters und seinem Absorptionsvermögen für die K_2-Strahlung ab; sein Atomgewicht hat keinen unmittelbaren Einfluß. Diese „Härtungserscheinung" wird zu einem Verfahren ausgearbeitet, mit dessen Hilfe die Absorptionskoeffizienten von K_1 und K_2 auch aus relativ dünnen Absorberschichten ($\delta < 1$ cm) bestimmt werden können.

Richtige Absorptionskurven werden nur bei Ausschluß der harten

Sekundärstrahlung erhalten. Wird diese mitgemessen, so bekommt man Kurven, die den von Soddy und Russell gewonnenen gleichen, in denen der Einfluß der Inhomogenität mehr oder weniger kompensiert und somit eine homogene Primärstrahlung vorgetäuscht wird. Der Integraleffekt, den die sekundäre harte Strahlung im Halbraum jenseits des Absorbers verursacht, wurde berechnet unter den vereinfachenden, aber den tatsächlichen Verhältnissen jedenfalls nahekommenden Annahmen: Ihre Dichte und Härte sind im betrachteten Halbraum konstant; sie werden durch die härteste $\gamma(K_1)$-Strahlung ausgelöst und sind gleich durchdringend wie diese. Das Rechnungsresultat steht mit der Beobachtung in sehr gutem Einklang. Es ergibt sich, daß das Sekundärstrahlungsvermögen der Massen-Einheit mit wachsendem Atomgewicht abnimmt.

Von der Anschauung ausgehend, daß jede nicht in der Ursprungsrichtung auftretende Strahlungsenergie als durch Absorption verloren anzusehen ist, hat die Versuchsanordnung folgende grundsätzliche Bedingungen zu erfüllen:

a) Ausschluß aller, den Absorber umgehenden, Sekundärstrahlung aus der Umgebung.

b) Ausschluß aller vom Absorber ausgehenden Sekundärstrahlung. Dazu kommen als fallweise Vorschriften:

c) Zur Vereinfachung der Berechnung sowie zur praktischen Durchführung der Bedingungen a und b: Verwendung paralleler Primärstrahlen.

d) Bei dünnwandiger Ionisierungskammer: Verwendung eines Magnetfeldes zur Entfernung der β-Strahlung.

Die Absorptionsmessung in 30 chemischen Elementen ergab angenäherte Konstanz der Massenabsorption $\frac{\mu_1}{\varrho}$ für K_1, und Ansteigen von $\frac{\mu_2}{\varrho}$ für K_2 mit znnehmender Atomnummer. Während erstere um 15 Proz. variiert entsprechend verkleinertem $\frac{\mu_1}{\varrho}$ für die mittleren Atomnummern 35 bis 55, wächst $\frac{\mu_2}{\varrho}$ für die schweren Elemente (*Bi*) fast auf das Doppelte des Wertes bei den leichten (*Al*). Die Meßgenauigkeit beträgt rund 5 Proz. Es besteht kein Grund, wie dies öfters geschehen ist, einem Element bezüglich der Absorption eine Ausnahmestellung zuzuschreiben, bzw. sie in Klassen einzuteilen.

Wien, Institut für Radiumforschung, 18. Juli 1917.

(Eingegangen 21. Juli 1917.)

Der Begriff des chemischen Elementes und die Erscheinung der Isotopie. (Nachtrag.)

Von **K. Fajans.**

In einer unter obigem Titel erschienenen Abhandlung[1]) habe ich unter anderem zu zeigen versucht, daß die von einigen Forschern befürwortete Betrachtung der Isotope als dasselbe Element mit dem Hauptmerkmal der bisherigen von Boyle stammenden Elementdefinition — mit der Unzerlegbarkeit — unvereinbar ist. Betreffend den letzten der zu diesem Zwecke angeführten Beweisgründe[2]) sind mir einige briefliche und mündliche Äußerungen zugegangen, aus denen ich ersehe, daß dieser Beweisgrund nicht klar genug die mit ihm verfolgte Absicht ausdrückte. Ich möchte deshalb statt dem dort erwähnten „Schmelzversuch" folgendes wohl überzeugenderes Beispiel anführen.

Da die Isotope (z. B. die verschiedenen Bleiarten) bisweilen getrennt in der Natur vorkommen, kann man leicht ein inniges mechanisches Gemenge zweier Isotope (oder ihrer entsprechenden Verbindungen) herstellen, ja es ist auch sehr wohl denkbar, daß man zwei Isotope in festem Zustande mechanisch vermengt in der Natur vorfinden wird. Weder mit dem besten Mikroskop noch spektralanalytisch würde man hier eine Heterogenität entdecken können und müßte vom Standpunkte der Betrachtung der Isotope als dasselbe Element ein solches Gemenge offenbar als aus einem Element bestehend ansehen. Und doch kann man ein solches Gemenge leicht in zwei verschiedene Stoffe zerlegen: Da die Dichten der Isotope (und höchstwahrscheinlich auch die ihrer Verbindungen) verschieden sind, könnte man durch Anwendung von Flüssigkeiten entsprechender Dichte oder durch Schlemmen die Trennung bewirken. „Das Kriterium der Unzerlegbarkeit versagt in diesem Falle also auch dann, wenn wir die allereinfachsten Zerlegungsmethoden des Chemikers in Betracht ziehen"[3]).

Man könnte vielleicht gegen die Beweiskraft dieses Beispieles einwenden, daß man auf ähnliche Weise auch ein Gemisch der allotropen Modifikationen eines Elementes, die im allgemeinen verschiedene Dichten haben, zerlegen kann. Einem solchen Einwand ist eigentlich bereits durch das in meiner Arbeit auf Seite 317 Gesagte begegnet worden.

1) Dieses Jahrbuch **14**, 314, 1917.

2) A. a. O. S. 331 letzter Absatz, beginnend mit den Worten: „Denken wir uns nämlich" usw.

3) A. a. O. S. 332.

Da jedoch die betr. Ausführungen nicht im Zusammenhang mit der jetzt diskutierten Frage vorgebracht wurden, so sei hier auf folgendes hingewiesen. Wir betrachten ein Gemisch von allotropen Formen als aus einem Element bestehend, weil sie ineinander umwandelbar sind, mit andern Elementen identische Verbindungen ergeben und deshalb denselben Bestandteil (dasselbe Element) der Stoffe vorstellen. Da aber ein Gemisch von allotropen Modifikationen in den allermeisten Fällen in die Komponenten zerlegt werden kann, müßte man, wie in meiner Arbeit bereits hervorgehoben wurde [1]), jeder auf dem Kriterium der Unzerlegbarkeit aufgebauten Elementdefinition den Satz beifügen: „Elementare Stoffe, die mit anderen Elementen die gleichen Verbindungen ergeben, sind allotrope Formen desselben Elementes." Für die Isotope gelten diese Beziehungen nicht, da ihre Atome verschieden sind, und deshalb läßt sich keine Parallele zwischen den beiden Fällen ziehen.

Es soll nicht bestritten werden, daß sowohl der „Schmelzversuch" der Abhandlung, als auch das oben angeführte Beispiel nicht viel mehr feststellen als die Tatsache, daß die Isotope in der Natur getrennt voneinander vorkommen. Aber eben diese Tatsache erlaubt es nicht, ein Gemisch von Isotopen vom Standpunkte der Boyleschen Definition als ein Element aufzufassen. Denn das Kriterium der Unzerlegbarkeit ist aus dem Grunde in die Elementdefinition aufgenommen worden, weil man zur Entscheidung der Frage, ob man es mit einem zusammengesetzten Gebilde oder mit einem „Element" zu tun hat, in den allermeisten Fällen zu Zerlegungsversuchen greifen muß. Liefert uns aber die Natur zwei verschiedene Stoffe bereits in getrenntem Zustande, so ist es selbstverständlich, daß ihr Gemisch, sei es homogen oder heterogen, ein zusammengesetztes Gebilde vorstellt und kein Element ist.

Im übrigen möchte ich erwähnen, daß ich auf den diskutierten Punkt meiner Arbeit nur deshalb ein gewisses Gewicht lege, weil mir das frühere, insbesondere aber das jetzt angeführte analoge Beispiel sehr geeignet zu sein scheint, um meine Behauptung zu bekräftigen, daß man Isotope nicht als dasselbe Element betrachten darf, falls man das Kriterium der Unzerlegbarkeit in der Elementdefinition beibehalten will. Strebt man eine scharfe Definition an, so werden wohl bereits die diesem Punkt in der Arbeit vorangehenden Ausführungen auf S. 330—31 genügen, um diese meine Behauptung zu stützen.

1) S. 342, Fußnote 1.

München, Chemisches Laboratorium des Staates, Januar 1918.

(Eingegangen 28. Januar 1918.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

H. J. van der Bijl, Note on the ionizing potential of metallic vapors. Phys. Rev. **9**, 173—175, 1917.

F. M. Bishop, Ionization potentials in hydrogen, nitrogen and nitrous oxide. Phys. Rev. **9**, 567, 1917.

K. T. Compton, Theory of ionization by partially elastic collisions. Phys. Rev. **10**, 80—81, 1917.

K. T. Compton and **L. W. Roß,** The passage of photo-electrons through metals. Phys. Rev. **9**, 558—559, 1917.

C. Dorno, Erfahrungen mit photoelektrischen Zellen. Phys. Ztschr. **18**, 381—388, 1917.

M. Ernst, Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle. 29 S. Diss. München 1917.

A. E. Hennings, The energy of emission of photo-electrons from film-coated and non-homogenous surfaces: a theoretical study. Phys. Rev. **10**, 78, 1917.

W. Hüttemann, Über die Emission von Elektronen und positiven Ionen an glühenden Drähten. Ann. d. Phys. **52**, 816—848, 1917.

S. Karrer, Tolmans transformation equatious, the photoelectric effect and radiation pressure. Phys. Rev. **9**, 290—291, 1917.

J. Kunz, On photoelectric photometry. Phys. Rev. **9**, 175—196, 1917.

J. C. Mc Lennan, On the ionization potentials of vapors and gases. Phys. Rev. **10**, 84—87, 1917.

F. Podszus, Widerstände einiger reiner Isolatoren bei hohen Temperaturen, Thermionenströme und Dissoziation. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 231—238, 1917.

W. del Regno, La corrente termo-ionica nelle comuni lampade ad incandescenza. Lincei Rend. **26**, 110—116, 1917.

O. W. Richardson, Remarks on a paper by Mr. E. R. Stoekle entitled: Thermionic currents from molybdenum. Phys. Rev. **9**, 500—501, 1917.

A. Righi, Sur l'ionisation par les rayons X en champ magnétique. C. R. **164**, 938—940, 1917.

A. Righi, Sulla ionizzazione prodotta dai raggi X nel campo magnetico. Cim. **12**, 241—266, 1916.

P. E. Sabine, Photoelectric potentials in the Schumann region of the spectrum. Phys. Rev. **9**, 93—94, 1917.

P. E. Sabine, Photoelectric potentials for extremely short wave-lengths. Phys. Rev. **9**, 210—219, 1917.

F. Sanford, A note on the relation between ionizing potentials and atomic charges. Phys. Rev. **9**, 575, 1917.

R. Seeliger, Über das Sättigungspotential von Zylinderkondensatoren. Phys. Ztschr. **18**, 326—330, 1917.

J. T. Tate, The passage of low speed electrons through mercury vapor and the ionizing potential of mercury vapor. Phys. Rev. **10**, 81—83, 1917.

E. M. Wellisch, The motion of ions and electrons through gases. Phil. Mag. **34**, 33—66, 1917.

W. Wilson, The complete photoelectric emission from the alloy of sodium and potassium. Proc. Roy. Soc. London **93**, 359—372, 1917.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

H. D. Arnold, So-called „ionization“ pressure of the corona discharge. Phys. Rev. **9**, 93, 1917.

J. W. Davis, *A. C.* and *D. C.* corona in hydrogen. Phys. Rev. **9**, 255 bis 256, 1917.

E. Freda et **N. Mortara,** Sulla caratteristica dell' arco cantante nei regimi cui corrispondono diverse emissioni spettrali. Lincei Rend. **25**, 438—445, 1916; **26**, 116—122, 1917.

J. Ch. Ghosh, The discharge potentials of ions on heated electrodes. I. Journ. Phys. Chem. **21**, 426—432, 1917.

J. E. Ives, On the so-called magnetic rays of Righi; electrical oscillations in Geissler tubes, and the periodic interruption of spark discharges. Phys. Rev. **9**, 349—370, 1917.

G. M. J. Mc Kay and **C. V. Ferguson,** Tungsten electrode loss in the hydrogen arc. Phys. Rev. **9**, 573—574, 1917.

G. P. Luckey, The tungsten arc under pressure. Phys. Rev. **9**, 129—137, 1917.

C. A. Skinner, Electrode polarization in gases. Phys. Rev. **9**, 314—324, 1917.

C. A. Skinner, Polarization at the cathode in a highly ionized gas. Phys. Rev. **9**, 97—112, 1917.

C. A. Skinner, Polarization at the cathode in oxygen. Phys. Rev. **10**, 76—77, 1917.

R. Wright, „Spark-lengths" in various gases and vapours. Journ. Chem. Soc. London **111**, 643—649, 1917.

J. Zeleny, The electrical discharge from points. Phys. Rev. **9**, 562—563, 1917.

3. Elektrische Strahlen.

A. Becker, Über eine mathematische Darstellung des Geschwindigkeitsverlustes der Kathodenstrahlen in Materie. Sitzber. Heidelb. Akad. 1917, 4. Abh., 17 S.

J. M. Benade, Elastic impact of electrons with helium atoms. Phys. Rev. **10**, 76—78, 1917.

J. Koenigsberger, Über die Streuungsabsorption von Kanalstrahlen. Sitzber. Heidelb. Akad. 1917.

A. F. Kovarik, New method for counting the alpha and the beta particles. Phys. Rev. **9**, 567—568, 1917.

E. Mühlestein, Traces des rayons α sur plaques sensibles. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 63—66, 1917.

L. Vegard, Bericht über die neueren Untersuchungen am Nordlicht. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 383—465, 1917.

G. Wendt, Spektralanalytische Untersuchungen an Kanalstrahlen von Kohlenstoff, Silizium und Bor. Ann. d. Phys. **52**, 761—774, 1917.

H. Th. Wolff, Theoretische Betrachtungen über den Ursprung der schnellsten β-Strahlen. Ann. d. Phys. **52**, 631—648, 1917.

M. Wolfke, Eine Solarisationsmethode zur Messung der Zerstreuung der Kanalstrahlen. Verh. D. Phys. Ges. **19**, 111—115, 1917.

M. Wolfke, Über eine neue Sekundärstrahlung der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **18**, 479—483, 1917.

4. Die Ionen in Metallen.

C. Benedicks, L'effet thermoélectrique par étranglement. C. R. **165**, 391—394, 1917.

C. Benedicks, Über die Elektrizitätsleitung in metallischen Aggregaten. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 470—487, 1917.

P. W. Bridgman, Theoretical considerations on the nature of metallic resistance, with especial regard to the pressure effects. Phys. Rev. **9**, 269—289, 1917.

T. W. Case, Notes on the change of resistance of certain substances in light. Phys. Rev. **9**, 305—310, 1917.

U. Crudeli, Sulla distribuzione della corrente elettrica in una lamina metallica immersa in un campo magnetico. Lincei Rend. **26**, 47—48, 1917.

E. Freda, Sulla variazione di resistenza elettrica di un conduttore sottoposto all' azione di un campo magnetico. Cim. **12**, 177—193, 1916; Lincei Rend. **25**, 104—109, 142—149, 1916.

O. Hartleb, Quantitative Untersuchungen über den Thomsoneffekt an glühenden Drähten. 72 S. Diss. Gießen 1917.

T. Heurlinger, Über eine in metallisch leitenden Kristallen zu erwartende elektrische Nachwirkung. Phys. Ztschr. **18**, 345—347, 1917.

E. H. Kennard and **E. O. Dieterich,** An effect of light upon the contact potential of selenium and cuprous oxide. Phys. Rev. **9**, 58—63, 1917.

K. Lichtenecker, Beiträge zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 466—470, 1917.

M. la Rosa, L'effetto termoelettrico nella coppia carbone-platino. Cim. **12**, 284—301, 1916.

R. C. Tolman and **T. Stewart,** The mass of the electric carrier in copper, silver and aluminium. Phys. Rev. **9**, 164—167, 1917.

5. Ionisation in Elektrolyten.

C. G. Fink, Chemical composition versus electrical conductivity. Chem. News **115**, 136—137, 1917.

M. van Laer, Contribution à l'étude des phénomènes de migration électrolytique. Electrolyse des solutions mixtes de sels alcalins. Journ. chim. phys. **15**, 154—163, 1917.

J. H. Mathews and **A. J. Johnson,** Electrical conductivity of several salts in pyridine. Journ. Phys. Chem. **21**, 294—310, 1917.

E. Newbery, The hydration of ions and metal overvoltage. Journ. Chem. Soc. **111**, 470—489, 1917.

St. Procopiu, Sur la concentration des électrolytes au voisinage des électrodes. C. R. **164**, 725—727, 1917.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

C. F. Burgess, Characteristics of small dry cells. Electrician **79**, 786 bis 787, 1917.

K. T. Compton, Temperature coefficient of contact potential. A rejoinder. Phys. Rev. **9**, 78—79, 1917.

L. Décombe, Influence de la température sur les phénomènes électrocapillaires. C. R. **164**, 808—811, 1917.

A. L. Fitch, Counter electromotive force in the aluminium rectifier. Phys. Rev. **9**, 15—28, 1917.

P. Günther, Einige Studien zum elektromotorischen Verhalten des Bleies. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 197—199, 1917.

H. R. Kruyt, Current potentials of electrolytic solutions. Proc. Amsterdam **19**, 1021—1028, 1917.

N. E. Loomis, C. N. Myers and **S. F. Acree,** Potential of the hydrogen electrode at different pressures. Journ. Phys. Chem. **21**, 334—337, 1917.

F. S. Mortimer and **J. N. Pearce,** Electromotive forces and electrode potentials in pure and mixed solvents. II. Journ. Phys. Chem. **21**, 275—293, 1917.

E. Newbery, The hydration of ions and metal overvoltage. Journ. Chem. Soc. **111**, 470—489, 1917.

E. Newbery, The theory of overvoltage. Mem. Manchester Phil. Soc. **60**, No. 11, 34 S. 1916.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

A. C. Crehore, Some applications of the electromagnetic equations to matter, supposed to be constituted of positive and negative electrons. Phys. Rev. **9**, 445—479, 1917.

C. Davisson, The electromagnetic mass of the Parson magneton. Phys. Rev. **9**, 570—571, 1917.

P. Ehrenfest, Adiabatic invariants and the theory of quanta. Phil. Mag. **33**, 500—513, 1917.

K. Glitscher, Spektroskopischer Vergleich zwischen den Theorien des starren und des deformierbaren Elektrons. Ann. d. Phys. **52**, 608 bis 630, 1917.

A. Haas, Der positive Kern der Atome. Phys. Ztschr. **18**, 400—402, 1917.

K. F. Herzfeld, Weitere Bemerkungen zur Statistik des Bohrschen Modells. Phys. Ztschr. **18**, 389—391, 1917.

W. König, Der Streit um das Elektron. Die Naturwiss. **5**, 373—380, 1917.

M. v. Laue, Bandenspektrum und molekulare Quantendrehungen. Verh. d. D. phys. Ges. **19**, 130—138, 1917.

R. A. Millikan, A new determination of e, N and related constants. Phil. Mag. **34**, 1—30, 1917.

Rayleigh, The theory of anomalous dispersion. Phil. Mag. **33**, 496—499, 1917.

L. Silberstein, Molecular refractivity and atomic interaction. II. Phil. Mag. **33**, 521—533, 1917.

J. D. van der Waals jr., On the energy and the radius of the electron. Proc. Amsterdam **19**, 985—987, 1917.

G. W. Walker, The effective inertia of electrified systems moving with high speed. Proc. Roy. Soc. London **93**, 448—455, 1917.

D. L. Webster, The theory of electromagnetic mass of the Parson magneton and other non-spherical systems. Phys. Rev. **9**, 484—499, 1917.

D. L. Webster, The electromagnetic mass of the Parson magneton. Phys. Rev. **9**, 559—560, 1917.

D. L. Webster, Gyroscopic effects in the Parson magneton. Phys. Rev. **9**, 561, 1917.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

S. J. Barnett, The magnetisation of iron, nickel and cobalt by rotation and the nature of the magnetic molecule. Phys. Rev. **10**, 7—21, 1917.

R. Bown, Characteristics of iron in high-frequency magnetic fields. Electrician **79**, 109, 614—616, 1917.

L. W. Chubb and **T. Spooner,** Effect of direction of grain on magnetic properties of silicon sheet steels. Electrician **78**, 684—685, 1917.

G. Colonnetti et **A. Pozzo,** Le proprietà magnetiche degli acciai e la loro utilizzazione nell collaudo dei proietti. Lincei Rend. **25**, 639—642, 1916.

A. Quartaroli, Über die Beziehung zwischen dem Paramagnetismus der Verbindungen und dem Verbindungstypus. Gazz. chim. ital. **46**, 219—234, 1916.

A. W. Smith, The measurement of magnetic permeability. Phys. Phys. **9**, 414—418, 1917.

A. W. Smith, Time lay in magnetization. Phys. Rev. **9**, 419—424, 1917.

E. M. Terry, The magnetic properties of *Fe*, *Ni* and *Co* above the Curie point and Keesom's theory of magnetization. Phys. Rev. **9**, 255, 1917.

L. Vegard, Magnetische Momente im Atombau. Ann. d. Phys. **53**, 27—30, 1917.

N. H. Williams, Some effects of cross-magnetizing fields upon hysteresis. Phys. Rev. **9**, 339, 1917.

E. Wilson and **J. W. Nicholson,** On residual magnetism in relation to magnetic shilding. Proc. Roy. Soc. London **93**, 393—412, 1917.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

H. W. L. Absalom, Studies of the ultra-violet transparency of certain coloured media. Phil. Mag. **33**, 450—455, 1917.

G. Le Bas, The molecular refractivities of certain elements and simple compounds. Chem. News **115**, 277—278, 1917.

F. Bates and **F. P. Phelps,** Natural and magnetic rotation at high temperatures. Phys. Rev. **10**, 90, 1917.

J. Formánek u. **J. Knop,** Über den Nachweis der Phenole auf spektroskopischem Wege. Zeitschr. f. anal. Chem. **56**, 273—298, 1917.

M. Goldschlag, Über die optischen Eigenschaften der Epidote. Tschermaks min. u. petr. Mitt. **34**, 23—60, 1915.

A. Hantzsch, Über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Lichtabsorption gelöster Stoffe. Chem. Ber. **50**, 1413—1421, 1917.

A. Hantzsch, Über die Konstitution der Karbonsäuren sowie über die optischen und chemischen Vorgänge bei der Bildung von Estern, Salzen und Ionen. Chem. Ber. **50**, 1422—1457, 1917.

J. Hartmann, Einige Regeln für den Gebrauch der empirischen Dispersionsformel und ihre Anwendung auf die Brechungsexponenten des Quarzes. Ztschr. f. Instrkde. **37**, 166—174, 1917.

E. O. Hulbert, Das Emissionsvermögen von Wolfram für kurze Wellenlängen. Journ. Franklin Inst. **182**, 645—696, 1916.

L. R. Ingersoll, Natural and magnetic rotatory dispersion in the infra-red spectrum. Phys. Rev. **9**, 257—268, 1917.

M. Kahanowicz, Una nuova determinazione della costante della legge di Stefan-Boltzmann. Cim. **13**, 142—167, 1917.

F. Kehrmann u. **St. Hempel**, Konstitution und Farbe. V. Chem. Ber. **50**, 856—872, 1917.

M. Kemp, Die ultraviolette Bandenabsorption einiger Biderivate des Benzols. 35 S. Bonn 1916.

W. Kossel, Über Valenztätigkeit und Lichtbrechung. Münchn. Ber. 1917, 127—129.

H. Ley u. **K. Ficken**, Isomerie und Lichtabsorption bei inneren Komplexsalzen. (Über innere Komplexsalze. XV.) Chem. Ber. **50**, 1123—1137, 1917.

Massol et **Fauçon**, Absorption des radiations ultraviolettes par les dérivés iodés du méthane. C. R. **164**, 813—816, 1917.

W. H. H. Moll and **L. S. Ornstein**, Contributions to the research of liquid crystals. Proc. Amsterdam **19**, 1315—1321, 1917.

E. L. Nichols and **E. Merritt**, The influence of water of crystallization upon the fluorescence and absorption spectra of uranyl nitrate. Phys. Rev. **9**, 113—126, 1917.

N. Pihlblad, Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle. (VI. Mitteilung.) Die Lichtabsorption molekularer und kolloider Schwefellösungen. Ztschr. f. phys. Chem. **92**, 471—495, 1917.

L. Puccianti, In risposta alla dott. Marya Kahanowicz. Sulla costante della legge di Stefan-Boltzmann. Lincei Rend. **26**, 12—14, 1917.

K. Schaefer u. **Fr. Hein**, Optische Untersuchungen über die Konstitution von Wismutverbindungen. Ztschr. f. anorg. Chem. **100**, 249—303, 1917.

Ch. H. Skinner, The optical properties of an isolated crystal of selenium. Phys. Rev. **9**, 148—150, 1917.

A. H. Stang, The infra-red absorption spectrum of naphthalene and of some of its mono-derivatives in solution. Phys. Rev. **9**, 542—553, 1917.

A. W. Stewart and **R. Wright**, Solvent effect and Beer's law. Journ. Chem. Soc. **111**, 183—187, 1917.

O. Tedone, Sulla teoria dei fenomeni luminosi nei mezzi cristallini uniassici. Nota I. Lincei Rend **25**, 8—18, 1917.

O. Tedone, Snlla teoria dei fenomeni luminosi nei mezzi cristallini uniassici. Nota II. Lincei Rend. **26**, 143—150, 1917.

L. B. Tuckermann jr. and **A. Q. Tool**, Optical constants by reflection measurements. Phys. Rev. **10**, 87, 1917.

A. G. Worthing, An attempt to detect a change in the emissive properties of platinum and of tungsten at incandescence with a change in the method of heating. Phys. Rev. **9**, 226—227, 1917.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. Mc Dougall, **A. W. Steward** and **R. Wright**, Phosphorescent zinc sulphide. Journ. Chem. Soc. London **111**, 663—683, 1917.

A. Imhof, Über das Wesen der Triboluminеszenz. Phys. Ztschr. **18**, 374—380, 1917.

P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Teil I. Einleitung; Gang der Untersuchung; Theorie. Sitzber. Heidelb. Akad. 1917, 5. Abh. 45 S.

P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. Teil II. Messungen der Ausleuchtung und Tilgung. Sitzber. Heidelb. Akad. 1917, 7. Abh. 33 S.

E. L. Nichols and **H. L. Howes,** On the phosphorescence of the uranyl salts. Phys. Rev. **9**, 292—304, 1917.

E. L. Nichols and **E. Merritt,** The influence of water of crystallization upon the fluorescence and absorption spectra of uranyle nitrate. Phys. Rev. **9**, 113—126, 1917.

C. W. Waggoner, The cathodo-luminescence produced by certain triboluminescent salts of zinc. Phys. Rev. **9**, 175, 1917.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

H. D. Babcock and **Ch. E. St. John,** Elimination of pole effect from secondary standards of wave-length. Phys. Rev. **9**, 577, 1917.

R. J. Birge, A new theory concerning the mathematical structure of band series. Phys. Rev. **10**, 88—89, 1917.

Catalan, Contribution à l'étude du spectre du magnésium. Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **14**, 584—596, 1916.

C. D. Child, Light produced by the recombination of ions. Phys. Rev. **9**, 1—14, 1917.

W. W. Coblentz, On the occurrence of harmonies in the infra-red absorption spectra of gases. Phys. Rev. **10**, 96—97, 1917.

P. Debye, Optische Absorptionsgrenzen. Phys. Ztschr. **18**, 428—429, 1917.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Europiums und eines bisher unbekannten, zwischen dem Europium und Samarium liegenden Elementes, des Eurosamariums. Wien. Ber. **126**, 473—531, 1917.

G. Gouy, Des effets des chocs moléculaires sur les spectres des gaz. C. R. **165**, 17—21, 1917.

G. Gouy, Sur les interférences à grande difference de marche. C. R. **165**, 88—92, 1912.

J. Hartmann, Ein ausgedehntes Absorptionsgebiet im Spektrum der Wasserstoffsterne. Phys. Ztschr. **18**, 429—432, 1917.

T. C. Hobb, The single lined and the many-lined spectrum of mercury. Phys. Rev. **9**, 371—377, 1917.

A. S. King, Experiments with the electric furnace on the anomalous dispersion of metallic vapors. Phys. Rev. **9**, 347—348, 1917.

A. S. King, The effect of oxygen on the production of band and line spectra in the electric furnace. Phys. Rev. **9**, 346, 1917.

A. S. King, Leading features of the electric furnace spectra of calcium, strontium, barium and magnesium. Phys. Rev. **9**, 576—577, 1917.

A. S. King and **E. Carter,** Experiments on the production of metallic spectra by cathode-luminescence. Phys. Rev. **9**, 94—95, 1917.

A. Krebs, Das Bogenspektrum des Kobalts, gemessen nach internationalen Normalen. 35 S. Bonn 1916.
M. v. Laue, Bandenspektrum und molekulare Quantendrehungen. Verh. d. D. phys. Ges. **19**, 130—138, 1917.
E. P. Lewis, Recent progress in spectroscopy. Nat. **99**, 115—118, 134—137, 1917.
Ch. F. Meyer, The wave-length of light from the spark which excites fluorescence in nitrogen. Phys. Rev. **10**, 91—92, 1917.
R. A. Millikan, Theoretical considerations relating to the single-lined and the many-lined spectrum of mercury. Phys. Rev. **9**, 378—382, 1917.
P. de Rubies, Nouvelles raies du chrome dans le spectre de l'arc. Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **15**, 110—121, 1917.
R. J. Strutt, Spectroscopic observations on the active modification of nitrogen. V. Proc. Roy. Soc. London **93**, 254—266, 1917.
G. Wendt, Spektralanalytische Untersuchungen an Kanalstrahlen von Kohlenstoff, Silizium und Bor. Ann. d. Phys. **52**, 761—774, 1917.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

J. A. Anderson, A study of the Stark effect. Phys. Rev. **9**, 575—576, 1917.
F. Bates and **F. P. Phelps,** Natural and magnetic rotation at high temperatures. Phys. Rev. **10**, 90, 1917.
L. R. Ingersoll, Natural and magnetic rotatory dispersion in the infra-red spectrum. Phys. Rev. **9**, 257—268, 1917.
B. Pogány, Versuche über die Modifizierung des Faradayeffektes im Eisen in Anwesenheit nichtferromagnetischer Metalle. Phys. Ztschr. **18**, 422—428, 1917.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

S. J. Allen and **L. M. Alexander,** The effect of previous filtering upon the absorption coefficients of high frequency X-rays. Phys. Rev. **9**, 198—204, 1917.
T. E. v. Aurén, Notes on the absorption of X-rays. Phil. Mag. **33**, 471 bis 487, 1917.
F. C. Blake and **W. Duane,** On the measurement of „h" by means of X-rays. Phys. Rev. **9**, 568—569, 1917; **10**, 93—95, 1917.
F. C. Blake and **W. Duane,** The high frequency absorption bands of some of the elements. Phys. Rev. **10**, 98—100, 1917.
J. Brentano, Monochromateur pour rayons Röntgen. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 66—68, 1917.
A. H. Compton, The reflection coefficient of monocromatic X-rays from rock salt and calcite. Phys. Rev. **10**, 95—96, 1917.
A. H. Compton, The intensity of X-ray reflection and the distribution of the electrons in atoms. Phys. Rev. **9**, 29—57, 1917.
H. M. Dadourian, On the production of soft X-rays by slow moving electrons. Phys. Rev. **9**, 563, 1917.

B. Davis, Wave-length energy distribution in the continuous *X*-ray spectrum. Phys. Rev. **9**, 64—77, 1917.

P. Debye, Die Atomanordnung von Wolfram. Phys. Ztschr. **18**, 483 bis 488, 1917.

P. Debye u. **P. Scherrer,** Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. III. Phys. Ztschr. **18**, 291—301, 1917.

F. Dessauer, Über einen neuen Hochspannungstransformator und seine Anwendung zur Erzeugung durchdringungsfähiger Röntgenstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges, **19**, 155—230, 1917.

R. Glocker, Die Meßmethoden der Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **18**, 302—315, 330—338, 1917.

W. S. Gorton, The mica *X*-ray spectrometer. A reply to Mr. Siegbahn. Phys. Rev. **9**, 127—128, 1917.

J. Ishiwara, Relations between the spectra of *X*-rays. Nat. **99**, 424, 1917.

G. W. C. Kaye, *X*-rays. 2. ed. 285 S. London, Longmans, Green and Co., 1917.

G. W. C. Kaye, The composition of the *X*-rays from various metals. Proc. Roy. Soc. London **93**, 427—442, 2917.

B. Keetman, Die Absorption der γ-Strahlen. Ann. d. Phys. **52**, 709 bis 735, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. III. Teil. Wien. Anz. 1917, 222—223.

N. Mortara, La caratteristica dinamica dei tubi per raggi *X*. Lincei Rend. **25**, 446—453, 1916.

A. Müller, Tube à rayons *X* pour recherches de laboratoire. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 220, 1917.

A. Righi, Sur l'ionisation par les rayons *X* en champ magnétique. C. R. **164**, 938—940, 1917.

A. Righi, Sulla ionizzazione prodotta dai raggi *X* nel campo magnetico. Cim. **12**, 241—266, 1916.

M. Siegbahn, Sur les spectres de haute fréquence. C. R. **165**, 59, 1917.

M. Siegbahn, Emissions- und Absorptionsspektren der Röntgenstrahlen. Die Naturwiss. **5**, 513—519, 528—532, 1917.

G. C. Trabacchi, Sull' impiego radiografico del cronometro di Benoist per la misura del potere penetrante dei raggi *X*. Lincei Rend. **25**, 453—455, 1916.

H. S. Uhler, Critical examination of the law of *X*-ray line spectra. Phys. Rev. **9**, 325—335, 1917.

H. S. Uhler, On Moseley's law for *X*-ray spectra. Phys. Rev. **9**. 562, 1917.

A. van der Ven, Röntgenogramme von Kristallzwillingen. Chem. Weekblad **14**, 488—491, 1917.

E. Wagner, Über Röntgenspektroskopie. Phys. Ztschr. **18**, 405—419, 432—443, 461—466, 488—494, 1917.

D. L. Webster, *X*-ray emissivity as a function of cathode potential. Phys. Rev. **9**, 220—229, 1917.

D. L. Webster and **H. Clark,** Intensities of *X*-rays of the L series as a function of voltage. Phys. Rev. **9**, 571, 1917.

C. M. Williams, X-ray analysis of the crystal-structure of rutile and cassiterite. Proc. Roy. Soc. London **93**, 418—427, 1917.

M. Wolfke, Über eine neue Sekundärstrahlung der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **18**, 479—483, 1917.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

D. Balarew, Über die Formulierung des Gesetzes der multiplen Proportionen. Journ. f. prakt. Chem. **95**, 397—398, 1917.

G. Le Bas, The volumes of the atoms at absolute zero. Chem. News **116**, 1—2, 1917.

G. Le Bas, The molecular refractivities of certain elements and simple compounds. Chem. News **115**, 277—278, 1917.

S. H. C. Briggs, The structure of inorganic compounds. Journ. Chem. Soc. **111**, 253—267, 1917.

F. A. Dugan, The co-existence of matter and energy. Chem. News **115**, 237—239, 243—247, 1917.

F. Ephraim, Über die Natur der Nebenvalenzen. XV. Polyhalogenide. Chem. Ber. **50**, 1069—1088, 1917.

F. Ephraim u. P. Wagner, Über die Natur der Nebenvalenzen. XVI. Haftintensität des Wassers in Kristallwasserverbindungen. Chem. Ber. **50**, 1088—1110, 1917.

K. Fajans, Die Nomenklatur der Radioelemente. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 250—257, 1917.

A. Findlay, The reality of Atoms. Chem. News **116**, 8—9, 1917.

Ch. A. Guye, L'évolution des phénomènes physico-chimiques et le calcul des probabitités. Journ. chim. phys. **15**, 215—272, 1917.

A. Hantzsch, Über die Konstitution der Karbonsäuren sowie über die optischen und chemischen Vorgänge bei der Bildung von Estern, Salzen und Ionen. Chem. Ber. **50**, 1422—1457, 1917.

W. Herz, Zwei Regeln über den Zusammenhang einiger physikalischer Eigenschaften in homologen Reihen organischer Verbindungen. Chem.-Ztg. **41**, 183, 1917.

W. Herz, Physikalisches Verhalten und Molekeleigenschaften von Flüssigkeiten. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 301, 1917.

W. Kossel, Über Valenztätigkeit und Lichtbrechung. Münchn. Ber. 1917, 127—129.

J. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. Chem. News **116**, 42—43, 54—57, 66—68, 78—81, 87—90, 101—104, 1917.

J. Lifschitz, Über den Sättigungszustand von Chromophoren. Bemerkungen zu der Abhandlung von H. Kauffmann. Chem. Ber. **50**, 906—909, 1915.

F. H. Loring, Matter and electrical phenomena. Chem. News **116**, 50, 1917.

W. A. Noyes, A kinetic hypothesis to explain the function of electrons in the chemical combination of atoms. Chem. News **116**, 43—44, 1917.

N. Pihlblad, Über einen neuen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle. (VI. Mitteilung.) Die Lichtabsorption molekularer und kolloider Schwefellösungen. Ztschr. f. phys. Chem. **92**, 471—495, 1917.

H. St. Redgrove, A contribution to the energy theory of matter. Chem. News **116**, 37—40, 1917.

F. Sanford, On the nuclear charges of atoms. Phys. Rev. **9**. 383—393, 1917.

K. Schaefer u. **Fr. Hein,** Optische Untersuchungen über die Konstitution von Wismutverbindungen. Ztschr. f. anorg. Chem. **100**, 249—303, 1917.

A. Scott, The atomic theory with especial reference to the work of Stas and Prout's hypothesis. Journ. Chem. Soc. **111**, 288—312, 1917.

L. Silberstein, Molecular refractivity and atomic interaction. II. Phil. Mag. **33**, 521—533, 1917.

F. Soddy, The complexity of the chemical elements. Nat. **99**, 414—418, 433—438, 1917.

W. M. Thornton, The curves of the periodic law. Phil. Mag. **34**, 70—75, 1917.

W. H. Thornton, The nature of chemical affinity in the combustion of organic compounds. Phil. Mag. **34**, 66—70, 1917.

L. Vegard, Magnetische Momente im Atombau. Ann. d. Phys. **53**, 27 bis 30, 1917.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

J. Joly, Radio-active halos. Nat. **99**, 456—458, 476—478, 1917.

C. A. Skinner, Electrode polarisation in gases. Phys. Rev. **9**, 314—324, 1917.

R. J. Strutt, Spectroscopic observations on the active modification of nitrogen. V. Proc. Roy. Soc. London **93**, 254—267, 1917.

R. V. Wheeler, The influence of pressure on the ignition of a mixture of methane and air by the impulsive electrical discharge. Journ. Chem. Soc. **111**, 411—413, 1917.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

A. Benrath, Photochemische Reaktionen von Verbindungen seltener Elemente. II. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 253—261, 1917.

T. W. Case, Notes on the change of resistance of certain substances in light. Phys. Rev. **9**, 305—310, 1917.

E. H. Kennard and **E. O. Dieterich,** An effect of light upon the contact potential of selenium and cuprous oxide. Phys. Rev. **9**, 58—63, 1917.

W. R. Moth, Electrochemical analogies of photochemistry. Phys. Rev. **9**, 89—91, 1917.

M. Padoa e **C. Butironi,** I coefficienti di temperatura dell' azione photochimica sulla miscela cloroidrogeno con luci monocromatiche. Lincei Rend. **25**, 215—218, 1916.

M. Padoa e **L. Mervini,** Coefficienti di temperatura nell' azione di luci monochromatiche su lastre e carte fotographiche. Lincei Rend. **25**, 168—171, 1916.

M. Padoa e **A. Zazzaroni,** Coefficienti di temperatura di trasformazioni fototropiche con luci monocromatiche. Nota II. Lincei Rend. **25**, 808—811, 1916.

W. Volmer, Die lichtelektriche Ionisierung von Lösungen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16**, 186—189, 1917.

E. Warburg, Über die Anwendung der Quantenhypothese auf die Photochemie. Die Naturwiss. **5**, 489—494, 1917.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

T. Ch. Choudhari, Some inquiries into the explanation of radium disintegration. Chem. News **116**, 25—27, 1917.

K. Fajans, Die Nomenklatur der Radioelemente. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 250—257, 1917.

H. Th. Wolff, Theoretische Betrachtungen über den Ursprung der schnellsten β-Strahlen. Ann. d. Phys. **52**, 631—648, 1917.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

K. H. Fußler, The actinium-uranium ratio in Colorado carnotite. Phys. Rev. **9**, 142—147, 1917.

G. H. Henderson, Initial charged condition of the active deposits of radium, thorium and actinium. Trans. Roy. Soc. Canada **10**, 151—167, 1917.

A. Holmes, The stability of lead isotopes from thorium. Nat. **99**, 245, 1917.

J. Joly, The stability of lead isotopes from thorium. Nat. **99**, 284, 1917.

M. et **Mme. A. Laborde,** A propos d'une note de M. M. Debierne et Regaud sur l'emploi de l'émanation du radium condensée en tubes clos. C. R. **164**, 811—813, 1917.

J. Moran, A comparison of radium standard solutions. Trans. Roy. Soc. Canada **10**, 77—84, 1916.

A. Piccard, L'hypothèse de l'existence d'un troisième corps simple radioactif dans la pléiade uranium. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 161—164, 1917.

Th. W. Richards and **N. F. Hall,** Attempt to separate the isotopic forms of lead by fractional crystallisation. Chem. News **115**, 281—283, 294 bis 296, 1917.

T. W. Richards and **G. Wadsworth,** Density of radio-lead from pure norwegian cleveite. Chem. News **115**, 149, 1917.

F. Soddy. The stability of lead isotopes from thorium. Nat. **99**, 244—245, 1917.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

K. H. Fußler, The actininium-uranium ratio in Colorado carnotite. Phys. Rev. **9**, 142—147, 1917.

H. Perret, Radioactivité des eaux du Jura. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 68—70, 1917.

A. Serra, La radioattività nei materiali endogeni della Sardegna con particolari rilievi minerogenetici. Lincei Rend. **25**, 279—283, 1916.

G. C. Simpson, A very penetrating radiation in the atmosphere. Nat. **99**, 124—125, 1917.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

15. Band. Jahr 1918. Heft 2.

Über Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation.

Von **P. Lenard.**

Der Neuabdruck der Gerberschen Abhandlung über die Perihelbewegung des Merkur in den Annalen der Physik[1]) scheint mir sehr dankenswert. Denn für eine Arbeit, die einen ebensosehr wichtigen als noch immer angriffsbedürftigen Gegenstand behandelt, wie die Gravitation, und die zu so früher Zeit ein Resultat gebracht hat, das man offenbar für richtig hält, nämlich den 18 Jahre später von Herrn Einstein[2]) neu aus dem Relativitätsprinzip hergeleiteten Zusammenhang zwischen Merkurbewegung und Lichtgeschwindigkeit, darf allgemeine Zugänglichkeit gewünscht werden. Der besagte wichtige Zusammenhang von Bahnachse, Exzentrizität, Perihelverschiebung und Lichtgeschwindigkeit befindet sich in Übereinstimmung mit der bisherigen astronomischen Erfahrung nicht nur am Merkur, sondern auch an den übrigen Planeten, und man wird daher jedem Versuche, ihn mit irgendwelchen Eigenschaften der Gravitation in Verbindung zu bringen, das größte Interesse beimessen müssen. Gerber, der den Zusammenhang zuerst gebracht hat, meinte ihn als gleichwertig nachgewiesen zu haben mit der Annahme der Lichtgeschwindigkeit als Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gravitation; Herr Einstein gründet seine Herleitung auf die Annahme einer verallgemeinerten Gültigkeit des Relativitätsprinzips und gelangt dabei ebenfalls zur Lichtgeschwindigkeit als Ausbreitungsgeschwindigkeit der Gravitationsfelder[3]). Die Gerbersche Arbeit ist ernstlich bemängelt worden[4]); ich möchte auf der anderen Seite zeigen,

1) „Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Gravitation" von Paul Gerber († 1909), Programmabhandlung des städt. Realgymnasiums zu Stargard in Pommern 1902, zum Wiederabdruck in den Annalen der Physik gebracht durch E. Gehrcke (**52**, 415, 1917). Die Herleitung der Formel für die Merkurbewegung war bereits 1898 in der Zeitschr. f. Mathematik u. Physik erschienen.

2) A. Einstein, Kgl. Preuß. Akademie der Wiss. 1915, S. 831.

3) A. Einstein, Kgl. Preuß. Akademie der Wiss. 1916, S. 688.

4) H. Seeliger, Ann. d. Phys. **53**, 31, 1917; M. v. Laue, ebendort **53**, 214, 1917. — Man ist mit P. Gerbers Arbeit auffallend streng ins Ge-

daß auch das verallgemeinerte Relativitätsprinzip als Ausgangspunkt nicht ohne weiteres befriedigt. Es scheint mir nämlich die Notwendig-

---

richt gegangen; viele Arbeiten, die ihr Handwerkszeug mangelhaft benutzt haben, sind bei brauchbaren Endresultaten außerordentlich viel milder beurteilt, ja manchmal — unter günstigen äußeren Umständen — sogar als maßgebend angesehen worden. Mathematik und Experimentierkunst sehe ich dabei beide in gleicher Weise als Handwerkszeug an, und sie sind auch in der Tat von dem im Vorliegenden eingenommenen Standpunkt aus beide nicht mehr als Mittel zum Zweck für den Naturforscher. Ein Unterschied besteht nur darin, daß man dem Benutzer des erstgenannten Handwerkszeugs jederzeit auch nachträglich auf die Finger zu sehen vermag, insofern er seinen Weg Schritt für Schritt in Formeln oder auch in Worten dargelegt hat, während Analoges beim zweitgenannten Handwerkszeug meist nicht der Fall ist. Wenn daher der Experimentator in unreinen Versuchen zwei oder mehr Fehler (d. i. den Voraussetzungen nicht entsprechende Versuchsbedingungen) sich einschleichen läßt, oder nicht mit voller Sicherheit fernhält, die aber im Resultat (vielleicht nur zufällig) genügend nahe sich aufheben oder nicht wesentlich mitwirken, so wird seine Arbeit unter Umständen (wenn das Resultat richtig ist) günstig beurteilt, ja sogar als beweisend genommen, während sie das wirklich ganz und gar nicht ist und der Autor sein Resultat nur gutem Spürsinn und etwas Glück verdankt. War das Handwerkszeug unter analogen Umständen Mathematik, so fällt die Beurteilung anders aus, sofern man gemachte Fehler einzeln sehen kann oder in dem Gedankengang wesentliche Lücken findet. Man muß wohl zugeben, daß solche aus äußerlichen Ursachen ungleichmäßige Beurteilung hart erscheinen kann. Es sei als ein Beispiel hierzu, gewissermaßen als Gegenstück zur Gerberschen Arbeit und ganz in den soeben erläuterten Zusammenhang passend, Herrn J. J. Thomsons sehr bekannte Bestimmung von e/m und v für Kathodenstrahlen mit dem daraus gezogenen Schluß auf die Natur dieser Strahlen angeführt, eine Arbeit, deren experimentelle Unterlagen mir niemals einwandfrei erschienen sind (vgl. „Über Kathodenstrahlen", Leipzig 1906, S. 18, 19), was mich aber doch nicht verhindert hat, sie gelten zu lassen, da ich durch prinzipiell einwandfreie Durchführung mich davon überzeugt hatte, daß ihr Resultat richtig ist (vgl. Wied. Ann. **64**, 280, 1898); auch sonst wird die Arbeit — was allerdings ein wenig verwundern kann — oft als maßgebend an erster Stelle unter ihresgleichen genannt. P. Gerbers Arbeit hat solcher oder — soviel ich sehe — überhaupt irgendwelcher Anerkennung von seiten der Naturforscher sich nicht erfreuen dürfen, vielleicht nur, weil sie der Kritik zu breite Angriffspunkte gegeben hat. Ich glaube aber immerhin, man wird Gerbers Spürsinn später volle Gerechtigkeit widerfahren lassen, wenn die Ausbreitung der Gravitation mit Lichtgeschwindigkeit und die Formel für die Perihelbewegung als richtig sich behaupten; denn man weiß, daß Resultat und Beweis meist zwei gesonderte Erfindungen sind, von denen oft die erstere zuerst kommt, und wenn Gerber auch nur diese erste allein

keit einer Einschränkung des verallgemeinerten Relativitätsprinzips vorzuliegen im Gegensatz zu der oft wiederholten Betonung seiner ganz allgemeinen Gültigkeit. Gleichzeitig soll hervorgehoben werden, daß das Relativitätsprinzip keineswegs den Äther ausschließt, was anscheinend als eine besondere, umstürzende Eigenschaft dieses Prinzips hingestellt wird, und daß die Mechanik des Äthers einschließlich der Elektrodynamik und der Gravitation keineswegs als aussichtslos gelten müsse. Endlich wird, um letzteres in bezug auf die Gravitation anschaulich zu machen, ein elektromagnetischer Mechanismus der Gravitation angegeben, der aber in gewissem Maße auch unabhängig von weitergehenden Annahmen über den Äther betrachtet werden kann.

In allen diesen Beziehungen werde ich vom Standpunkt eines Naturforschers aus sprechen, dessen Weltbild von jener zweiten Art ist, die ich früher erläutert habe und auch im Vorliegenden wieder aufweise (S. 126), und ich lege Wert darauf, dies hier hervorzuheben, um anzuzeigen, daß, wenn ich auch von diesem Standpunkt aus in allem ganz deutlich sein wollte, es mir doch fern liegt, den anderen Standpunkt — der Bilder erster Art — mit seiner Berechtigung und seinen Vorzügen zu verkennen, so daß ich im Grunde nur deshalb den genannten Standpunkt der Bilder zweiter Art hier mit Nachdruck einnehme, weil er ganz offenbar im letzten Jahrzehnt kaum irgendwie mit voller Deutlichkeit zu Worte gekommen, ja oft stillschweigend als nicht vorhanden behandelt worden ist, obgleich er der Standpunkt des einfachen Verstandes ist, und weil diese Sachlage kommenden Naturforschergeistern von nicht ganz vorwiegend mathematischer Veranlagung leicht — aber sehr mit Unrecht — die Hoffnung benehmen könnte, mehr als rein technische Leistungen erreichen zu können.

1.

Das Relativitätsprinzip liegt in doppelter Weise vor: als ursprüngliches oder einfaches Relativitätsprinzip und als verallgemeinertes Relativitätsprinzip. Das erstere bezieht sich nur auf gleichförmige Bewegungen, das letztere soll für alle Bewegungen gültig sein (A. Einstein 1905, bzw. 1914). Es besteht ein großer Unterschied gegenüber

---

geglückt ist, so ist dies zu so früher Zeit, lange vor Auffindung des Relativitätsprinzips, immerhin ausdrücklich anerkennenswert. Man beachte, daß noch ein Jahr zuvor ein auf Beschluß der deutschen Naturforscherversammlung verfaßtes Referat überFernkräfte (P. Drude, Wied. Ann. 62, 1, 1897) aufs deutlichste die damals herrschende vollkommene Machtlosigkeit gegenüber der Gravitation gezeigt hatte.

der alltäglichen Erfahrung zwischen diesen beiden Prinzipien, den ich hervorheben möchte. Während nämlich das erstere Prinzip dieser Erfahrung geradezu unmittelbar entspricht, scheint es eine besondere Eigentümlichkeit des letzteren zu sein, daß man — obgleich es stets und überall gelten soll, da es die Relativität aller Bewegungen behauptet — doch kein einziges alltägliches Beispiel seiner Geltung angeben kann, das dem gewöhnlichen Verstande, der sich mehr von der Erfahrung an der materiellen Welt als von philosophischen Bedürfnissen geleitet fühlt, einleuchtete.

Man nehme das Beispiel des Fahrens im Eisenbahnzuge, an welchem beide Prinzipien naheliegende Erläuterungsmöglichkeit finden.

Solange die Bewegung des Eisenbahnzuges völlig gleichförmig ist, gibt es kein Mittel zu entscheiden, ob der Zug oder ob die Umgebung in Bewegung bzw. in Ruhe sei. Dies entspricht dem ursprünglichen Relativitätsprinzip und erläutert dessen einfachen Sinn: Daß die Einrichtung der materiellen Welt es jederzeit verhindere, absolut über gleichförmige Bewegung oder Ruhe zu entscheiden und es also nur erlaube, die (gleichförmigen) Bewegungen der Körper relativ zueinander zu studieren, indem alle Erscheinungen und ihre Gesetze von etwa vorhandener gleichförmiger Mitbewegung des Beobachters gänzlich unbeeinflußt bleiben.

Dieses ursprüngliche, sogenannte „spezielle“ Relativitätsprinzip wird gut von der Erfahrung gestützt. Es hat sich bekanntlich als Endresultat vielfacher, gewaltiger Aufwendungen von Mühe und Scharfsinn gezeigt, daß auch feinste Mittel zur Aufdeckung gleichförmiger (bzw. genügend nahe gleichförmiger) Absolutbewegung versagen, so daß man in der Tat probeweise die Annahme machen konnte, ja im Sinne durchgreifenden Fortschrittes machen mußte, hierin eine nirgends fehlende Eigentümlichkeit in der Einrichtung der gesamten materiellen Welt erkannt zu haben und ein allgemeingültiges Prinzip zu besitzen, das nun umgekehrt zu Schlüssen und Voraussagen mit Vertrauen benutzbar sei[5]).

5) Die Haupterfahrungsstützen dieses Prinzips sind bisher bekanntlich der Michelsonsche Interferenzversuch zusammen mit der Tatsache der Aberration und die noch in steter Verfeinerung begriffenen Untersuchungen über die Kraftwirkungen auf schnelle Kathodenstrahlen. Aber auch alle Schlußfolgerungen, welche bereits aus dem Prinzip gezogen worden sind und die es in Verbindung zeigen mit sonstigen bewährten Prinzipien oder mit nachprüfbarer Erfahrung, können fortdauernd zu seiner Begründung weiter beitragen.

Man findet in mehrerer Hinsicht Ähnlichkeit zwischen diesem ursprünglichen Relativitätsprinzip und dem Energieprinzip. Beide kommen einander an Umfang der Bedeutung, vielleicht auch an Fruchtbarkeit ungefähr gleich; beide Prinzipien haben das Besondere, Voraussagen ohne Eingehen auf letzte Einzelheiten der betreffenden Vorgänge zu liefern, Voraussagen, die sonst oft überhaupt schwer erhältlich gewesen wären. Aber auch darin sind sie sich gleich, daß sie zum Teil auf negative Resultate gestützt sind — das Energieprinzip bekanntlich auf die Unmöglichkeit des Perpetuum mobile — und also vielleicht auch darin, daß sie Zeit brauchen zum Eingehen in das feste Rüstzeug des kritischen Naturforschers [6]. Es muß eben abgewartet werden, ob die Erfahrung — bei der durch die Aufstellung des Prinzips geleiteten Auffassung und geschärften Aufmerksamkeit — nur Bestätigungen oder eine Widerlegung bringen wird [7].

In dieser Entwicklung ist es zu der schon genannten Verallgemeinerung des Relativitätsprinzips gekommen, wonach es nicht nur für gleichförmige Bewegung, sondern für alle Bewegungen gültig sein solle. Das

---

6) Beim Energieprinzip kann man etwa die 20 Jahre von Rob. Mayer bis zur vollen Nachprüfung an der Dampfmaschine als die Zeitspanne der allmählichen Beseitigung der Zweifel angeben.

7) Die öfter an das Relativitätsprinzip geknüpfte Forderung, daß der Naturforscher, um, wie es sein muß, die Bilder seines Geistes in Übereinstimmung mit der Wirklichkeit zu halten, seinen Zeitbegriff abzuändern habe, darf man wohl — wenn man will — für Übertreibung halten. Selbstverständlich wird man gern mit wesentlichem Nutzen in mathematischer Behandlung den relativtheoretischen Zeitbegriff benutzen; aber die Forderung, daß dieses der Zeitbegriff des physikalischen Denkens sein solle, beruht, wie mir scheint, auf einer Verwechslung von technisch Unmöglichem mit Denkunerlaubtem. Technisch unmöglich ist es, den Gang irgendeiner Uhr in unzweifelhafter Übereinstimmung zu halten mit dem gewöhnlichen Zeitbegriff und ebenso steht es auch mit einwandfreier Realisierung von Gleichzeitigkeit zwischen zwei entfernten Orten. Diese Unmöglichkeiten gehen im Sinne des Relativitätsprinzips tief. Sie sind aber doch nur technisch; denn sie liegen in der Beschaffenheit der zur Verfügung stehenden Stoffe (Materie und Äther); sie hindern aber nicht das Denken im gewöhnlichen Zeitbegriff, beispielsweise auch nicht die Erfassung absolut gleichzeitigen Geschehens hier und auf beliebig fernem Gestirn. Die künstliche und in aller Vollständigkeit auch sehr schwierige Beiseiteschaffung dieser Freiheit des Denkens würde dem Naturforscher nicht mehr Vorteil bringen als etwa eine Verschmelzung des Längenbegriffes mit dem Temperaturbegriffe, die man — wenn man etwa wollte — auf Grund der Erkenntnis, daß alle wirklichen Längen mit der Temperatur veränderlich sind, ebenfalls verlangen könnte.

verallgemeinerte Relativitätsprinzip behauptet demnach — wenn man ihm einen einfachen physikalischen Sinn zuschreiben darf, was bekanntlich tiefgehende Prinzipien immer am ehesten gestatten —, daß die Unmöglichkeit absoluter Erkennung auch für ungleichförmige Bewegungen gelte, indem auch im Falle ganz beliebiger Bewegungen alle Erscheinungen in gleicher Weise verlaufen sollen, ob der Beobachter oder ob die Umgebung die Bewegung ausführe.

Man lasse nun den gedachten Eisenbahnzug eine deutlich ungleichförmige Bewegung machen [8]). Wenn hierbei durch Trägheitswirkung alles im Zuge zu Trümmern geht, während draußen alles unbeschädigt bleibt, so wird, meine ich, kein gesunder Verstand einen anderen Schluß ziehen wollen, als den, daß es eben der Zug war, der mit Ruck seine Bewegung geändert hat, und nicht die Umgebung. Das verallgemeinerte Relativitätsprinzip verlangt es, seinem einfachen Sinne nach, auch in diesem Falle zuzugeben, daß es möglicherweise doch die Umgebung gewesen sei, welche die Geschwindigkeitsänderung erfahren habe und daß dann das ganze Unglück im Zuge nur Folge dieses Ruckes der Außenwelt sei, vermittelt durch eine „Gravitationswirkung“ der Außenwelt auf das Innere des Zuges [9]). Für die nahe-

8) Ich habe absichtlich ein grobes Beispiel gewählt, in welchem feine Verzerrungen der Längen oder Uhrenzeiten — wie sie in der Tat jedesmal auftraten, wenn man im speziellen Relativitätsprinzip eine Lücke zu finden dachte, um sie zu schließen — keine Rolle spielen dürften.

9) Gravitationswirkung und Trägheitswirkung können einander in der Tat insofern vollkommen nachahmen, als sie beide bekanntlich massenproportional sind ohne Rücksicht auf den Stoff (erstere nach Erfahrung und letztere nach der Massendefinition); jedoch wird man eine massenproportionale Kraft nur dann als Gravitationskraft ansehen, wenn das entsprechende anziehende materielle Zentrum vorhanden ist; andernfalls — wie offenbar in unserem Beispiele des Eisenbahnzuges — hat man Trägheitswirkung (bei Rotation Zentrifugalkraft benannt) zu konstatieren. Die Annahme von Gravitationsfeldern ohne Gravitationszentren nur zu dem Zwecke, das Relativitätsprinzip allgemeingültig erscheinen zu lassen, wäre willkürlich und ungerechtfertigt. Sind solche angenommene Gravitationsfelder mehr als bloße mathematische Hilfskonstruktionen, sind sie Abbilder der Wirklichkeit, denen notwendigerweise ein Platz im Weltbild des Naturforschers gehört, so wird sich das durch Erfolge zeigen können, bei denen diese Kraftfelder eine wesentliche Rolle spielen und die ihre Probe an der Wirklichkeit finden. Solange dies noch nicht der Fall ist, ist es viel einfacher und auch das einzig Natürliche, das Auftreten solcher „Gravitationsfelder“ als Zeichen dafür zu nehmen, daß man das Relativitätsprinzip auf Fälle angewandt habe, für welche es nicht gültig ist. In diesem Sinne verfahren wir oben.

liegende Frage, warum denn der Kirchturm neben dem Zuge nicht umgefallen sei, wenn er mit der Umgebung den Ruck gemacht habe — warum solche Folgen des Rucks so einseitig nur im Zuge sich zeigen, während dennoch kein einseitiger Schluß auf den Sitz der Bewegungsänderung möglich sein solle — hat das Prinzip anscheinend keine den einfachen Verstand befriedigende Antwort.

Man ersieht aus diesem einfachen Beispielsfalle unmittelbar die Härte des verallgemeinerten Relativitätsprinzips; sie besteht darin, daß es die ungleichförmige Bewegung nicht mit absoluter Entscheidbarkeit dort suchen will, wo die Trägheitswirkungen auftreten, obgleich das Auftreten dieser Wirkungen erfahrungsmäßig untrügliches Zeichen ungleichförmiger Bewegung des betreffenden Systems ist[10]).

---

10) Eben diese Erfahrung, daß Trägheitswirkung in einem Körpersystem niemals ohne ungleichförmige Bewegung eben dieses Systems auftrete, hat bekanntlich zur Definition der Trägheit als des aller Materie eigenen Sträubens gegen Geschwindigkeitsänderung geführt. Daß diese Erfahrung in jedem Falle nur unter Benutzung eines Bezugssystems gewonnen sein kann, relativ zu welchem die beobachtete Bewegung ungleichförmig ist, bildet keinen Einwand; denn man kann in geeigneten Fällen beobachten, daß nur — oder vorwiegend — an einem der beiden Systeme Trägheitserscheinungen auftreten, und zwar dann immer an eben demjenigen Systeme, welchem vermöge der Massen- und Kräfteverhältnisse — für welche bei genügendem Umfang des anderen Systems ganz rohe Abschätzung genügt — allein wesentliche Geschwindigkeitsänderungen zugeschrieben werden können.

Ich halte also als allgemeingültig den Satz fest: „Ein System, in welchem Trägheitswirkungen sich zeigen, ist in ungleichförmiger Bewegung begriffen", wenn auch dieser Satz im Widerspruch steht mit dem verallgemeinerten Relativitätsprinzip, sobald man dieses für alle Bewegungen gültig sein lassen will. Ausdrücklich hervorgehoben sei dabei, daß das Umgekehrte des Satzes nicht allgemein gilt: Ungleichförmige Bewegung ist nicht stets mit Trägheitswirkung verknüpft; — siehe das oben Folgende.

Auch Rotation, als Spezialfall der ungleichförmigen Bewegung, kann durch Trägheitswirkung absolut nachgewiesen werden, wie es z. B. durch Foucaults Pendelversuch für die Achsendrehung der Erde geschieht. Die Verkünder des allgemeinen Relativitätsprinzips verneinen solche absolute Nachweisbarkeit der Rotation oder belasten sie doch mit Zweifeln, wobei sie anscheinend großes philosophisches Vergnügen empfinden; sie schieben ihren Lesern unter, zu denken, daß z. B. jener Pendelversuch in gleicher Weise ablaufen würde, ob Achsendrehung der Erde oder Achsendrehung der Gesamtwelt um die Erde vorliege. Ich weiß nicht, ob sie dabei bemerken, daß das bloße Insaugefassen dieser Alternative (mit Hintansetzung von Kopernikus' und Galileis gesundem Verstande) einem unerlaubten Gedankenexperiment gleichkommt — und zwar eben

Über solche Härte können keine Vorzüge des verallgemeinerten Relativitätsprinzips hinweghelfen[11]), auch dann nicht, wenn es vor weiten Kreisen mit dem Anspruche auftritt, daß ihm „Opfer an althergebrachten Anschauungen" zu bringen seien. Vielmehr ist es von dem hier eingenommenen Standpunkt aus an dem Prinzip, ein Opfer zu bringen, und man kann nach dem soeben Gesehenen auch angeben, worin das Opfer zu bestehen hätte: Das Prinzip muß seine Allgemeingültigkeit aufgeben und nicht mehr die „Relativität aller Bewegungen" behaupten, sondern sie auf solche Bewegungen beschränken, welche unter dem Einfluß massenproportionaler Kräfte (wie es die Gravitation ist) vor sich gehen. Bei solchen Bewegungen fallen in der Tat die Trägheitswirkungen weg, welche in allen anderen Fällen absolut den Sitz der ungleichförmigen Bewegung verraten und dadurch dem Prinzip, dem einfachen Verstande gegenüber, Verlegenheiten bereiten. Beispielsweise werden innerhalb eines frei gegen die Erde fallenden Systems trotz der ungleichförmigen Bewegung keine Trägheitswirkungen auftreten, so daß hier wirklich die Möglichkeit fehlen kann, zu entscheiden, ob die Bewegung dem System oder der Erde zugehöre. Hier gälte also das verallgemeinerte Relativitätsprinzip; jedenfalls sieht man nicht sogleich gröbliche Widersprüche auftreten, wie im Falle des Eisenbahnzuges (dessen Bewegung infolge nicht-massenproportionaler Kräfte, z. B. Reibung, ungleichförmig wird). Diese dem verallgemeinerten Relativitätsprinzip hier vorgeschlagene Beschränkung auf Fälle alleiniger Wirkung der Gravitation erscheint groß, wenn man die Fülle der anderen existierenden Kräfte bedenkt, die so gut wie immer mitwirken und die alle nicht-massenproportional sind, womit dann also das Prinzip nicht mehr für „die Naturbeschreibung" überhaupt oder für „die Formulierung der allgemeinen Naturgesetze" als maßgebend hingestellt werden kann. Vor Philosophen und sonstigem Publikum, vor das das Prinzip mit diesen Ansprüchen getreten ist, mag

vom Standpunkt des Relativitätsprinzips aus —, indem dabei gar nicht sehr fernen Himmelskörpern hohe Multipla der Lichtgeschwindigkeit zugedacht werden, während gleichzeitig die bloße Möglichkeit solcher Geschwindigkeiten dem Beweise der Ungültigkeit auch des einfachen (speziellen) Relativitätsprinzips gleichkommen würde, ein Dilemma für das verallgemeinerte Relativitätsprinzip, das übrigens bei jeder Rotation auftritt, sobald man dieselbe als ununterscheidbar relativ auffassen will.

11) Auch nicht die an sich sehr schätzbaren Vorzüge heuristischer Art, die dem Prinzip ohne weiteres zuzusprechen sind: auch Carnots Wärmeprinzip war nicht unfruchtbar, war aber doch — in strengem Sinne — nicht richtig.

es dabei verlieren; vor dem Naturforscher kann, so scheint es mir, ein Prinzip durch Festlegung eines Gültigkeitsbereichs, innerhalb dessen alle Härten beseitigt sind, stets nur gewinnen.

Man käme so zu einem „beschränkten verallgemeinerten Relativitätsprinzip“, das man besser auch „Gravitationsprinzip“ nennen könnte. Eben in bezug auf die Gravitation hat Herr Einstein das Prinzip auch in seinen bekannten Untersuchungen über die Planetenbewegung und über die Lichtausbreitung in der Nähe großer Gravitationszentren mit den so bemerkenswerten Erfolgen zu Schlüssen benutzt, die auch weitere neuartige Fortschritte versprechen. Wenn die Verquickung dieser Schlüsse mit Zumutungen an den einfachen Verstand unnötig ist — wie es nach Vorstehendem der Fall zu sein scheint — so wäre es besser, sie davon zu befreien.

2.

Der Äther, das raumerfüllende Medium, wird neuerdings bei dem Abbau, welchen Verkünder des Relativitätsprinzips glauben machen zu müssen, gleich einem beschwerenden, keinen Platz findenden Nebending zu beseitigen gesucht. Ganz mit Unrecht. Denn der Äther ist nicht nur — zusammen mit der Materie — Hauptbestandteil im Weltbild erfolgreicher Naturforscher gewesen und vermag das auch heute noch zu sein; er ist außerdem auch als wichtiges Hilfsmittel der Forschung bewährt, was ganz eingehend die Geschichte der Wissenschaft lehrt, besonders wo sie der wirklichen Entstehung der Fortschritte nachzugehen vermag. Man denke an die Begründung und den Ausbau des Hauptteils der heutigen Optik durch Huygens[12]) und Fresnel, an die Entstehungsgeschichte der Grundgleichungen der Elektrodynamik bei Maxwell, an die Entdeckung der elektrischen Wellen durch Hertz[13]).

---

12) Huygens spricht in der Einleitung zu seiner berühmten „Abhandlung über das Licht“, in welcher er den Äther ausdrücklich einführt, von der „wahren Philosophie“ (womit er Naturforschung meint), „in welcher man die Ursache aller natürlichen Wirkungen auf mechanische Gründe zurückführt“, und sagt: „Dies muß man meiner Ansicht nach tun, oder völlig auf jede Hoffnung verzichten, jemals in der Physik etwas zu begreifen.“ (Siehe Ostwalds Klassiker 20, S. 10.)

13) Daß in den Überlegungen von H. Hertz der Äther stetig eine ernste und wichtige Rolle spielte, kann ich aus den letzten Jahren seines Lebens aus eigener Erinnerung berichten. Offenbar war es auch der Äther, der ihn die elektrischen Wellen realisieren — entdecken ließ, ohne daß er es nötig gehabt hätte, vorher Maxwells Bände ganz aufzuschneiden;

Daß Andere den Äther in ihrem Gesamtbilde und auch bei ihrer Arbeit entbehren können, beweist nichts gegen den Äther, sondern ist vollkommen selbstverständlich, wenn man die Zweifachheit der Bilder bedenkt, die der Menschengeist von der (unbelebten) Natur bisher sich zu machen verstand. Es sei gestattet, diese Zweifachheit hier mit schon einmal gebrauchten Worten zu erläutern[14]): „Nun sind aber diese Bilder des Naturforschers doch von zweierlei Art. Quantitativ sind sie immer; sie können aber — und das ist die erste Art — sich sogar ganz darin erschöpfen, quantitative Beziehungen zwischen beobachtbaren Größen zu sein. In diesem Falle sind sie vollkommen darstellbar in Gestalt mathematischer Formeln, meist Differentialgleichungen. Dies ist der Weg, den Kirchhoff und Helmholtz bevorzugt haben, von Kirchhoff die mathematische Beschreibung der Natur genannt. Die denknotwendigen Folgen der Bilder, in deren Entwicklung die Benutzung und zugleich die Prüfung der Bilder besteht, sind dann die mathematischen Folgen jener Gleichungen, und auch weiter nichts. Man kann aber weitergehen — und dies ergibt die zweite Art der Bilder —, indem man sich von einer Überzeugung leiten läßt, ohne welche die Naturforschung sicherlich nie Erfolg gehabt hätte. Von der Überzeugung nämlich, daß alle Vorgänge in der Natur —, in der unbelebten Natur wenigstens — bloße Bewegungsvorgänge sind, d. i. nur in Ortsveränderungen ein für allemal gegebenen Stoffes bestehen. Dann würde es sich in jedem Falle um Mechanismen handeln, und die Gleichungen, welche wir uns als Bilder erster Art gemacht haben, müssen Gleichungen der Mechanik sein, sie müssen ganz bestimmten Mechanismen entsprechen, und dann können wir auch geradezu diese Mechanismen als die Bilder betrachten, die wir uns von den Naturvorgängen gemacht haben. Wir haben dann mechanische Modelle, dynamische Modelle der Dinge als Bilder derselben in unserem Geiste. Die mechanischen Modelle und die Gleichungen, also die beiden Bilderarten, sind, wenn sie beide richtige Bilder sind, einander in den Resultaten, welche sie ergeben, vollkommen äquivalent“[15]).

---

es genügte zu denken, daß Induktionswirkungen mit endlicher Geschwindigkeit im Äther fortschreiten und daraufhin die Versuche mit schnellen Schwingungen zu planen.

14) „Über Äther und Materie“, Heidelberg (C. Winter) 1911, S. 5.

15) Man sieht aus dieser Erörterung, daß ich die Bilder zweiter Art als höherstehend betrachte, gegenüber denen erster Art, da sie, wenn vollendet, eine Weiterentwicklung der letzteren sind, obgleich sie in den Anfängen auch umgekehrt oft einleitend diesen letzteren vorausgehen. Aller-

Hieraus beleuchtet sich auch die Frage nach der Berechtigung der Vorstellung vom Äther, bzw. der Berechtigung, sie für „überwundenen Standpunkt“ zu erklären. Man sieht, daß die eben genannten Bilder erster Art den Äther ganz vermeiden können, sobald sie sich darauf beschränken wollen, in ihren Gleichungen ausschließlich Beziehungen zwischen direkt beobachtbaren Größen anzugeben. Die Bilder der ersten Art haben die Möglichkeit dieser Beschränkung, die der zweiten Art haben sie nicht; denn bei ihnen ist die Hinzunahme der „verborgenen Mitspieler“ (Äther, Atome der Materie, Elektronen) ganz wesentliches Erfordernis der (verständlichen) Abbildung[16]. Man sieht hierin eine Stärke und eine Schwäche bei beiden Bilderarten. Die eben hervorgehobene Möglichkeit der Beschränkung auf direkt beobachtbare Größen und also der Vermeidung von weniger Sicherem oder von Schwierigem ist eine Stärke der Bilder erster Art, aber auch eine Schwäche derselben; denn es ist für den gesunden Verstand eines Naturforschers von heutigem Kenntnisumfang nicht der mindeste Zweifel, daß weitaus die allermeisten existierenden Dinge auch selbst in der rein materiellen Natur unseren ärmlichen 5 oder 6 Sinnen verborgen sind, daß also die Beschränkung, welche diese verborgenen Mitspieler gänzlich ausschaltet, eine Beschränkung von geradezu furchtbarem Umfange ist. Solche Beschränkung auf das unmittelbar Beobachtbare kann menschlich, d. h. dem Menschen gut angepaßt genannt werden,

---

dings kommt es aus diesem in der Entwickelung liegenden Grunde stellenweise vor, daß bereits gute Bilder erster Art vorhanden sind, wo die Herstellung vollendeter Bilder zweiter Art noch nicht gelungen ist, und dies verleiht den Bildern erster Art an solchen Stellen Überlegenheit.

16) Selbstverständlich findet man oft beide Bilderarten gemischt vor, und es ist selten, daß der nur bei den Bildern erster Art mögliche Verzicht auf die „verborgenen Mitspieler“ zur vollen Durchführung kommt. Doch ist es für die Gegenwart bemerkenswert, daß man vielfach gerade den Äther — wie als besonders verdächtig — vermeiden zu müssen glaubt, während man die Herbeiziehung der Elektronen nicht scheut; ganz so wie man zu etwas früherer Zeit im Gegenteil die Elektrizitäten glaubte fernhalten zu müssen, um die Betrachtung lieber auf die direkt baobachtbaren „elektrischen Kräfte“ zu beschränken. Es handelt sich bei solcher Ausschaltung von schon einmal gut bewährten Bildern wohl auch immer nur um eine Art von willkürlichem Puritanismus zugunsten einer augenblicklich im Vordergrunde des Interesses liegenden Richtung, was zwar an sich nicht so schlimm wäre, aber dann leicht zum Außerachtlassen von Dingen führt, die für den Fortschritt doch sehr in Betracht kämen. So war z. B. die einst von Maxwell ausgesprochene Verpönung der Elektrizitäten ohne Zweifel dem Vordringen zu den Elektronen hinderlich.

insofern sie von vornherein alles auf die Sinne des Menschen einstellt; sie ist aber auch unmenschlich, weil sie die Fähigkeit des Menschengeistes und sein eingewurzeltes Streben, die verborgenen Mitspieler in treffender Weise hinzuzudichten, von sich weist. Die Beschränkung ist praktisch erleichternd, weil sie unmittelbar nicht Kontrollierbares ausschaltet, aber auch erschwerend, weil sie leere Bilderstellen bestehen läßt, deren Umfang soeben fürchterlich groß genannt wurde und welche durch entsprechende mathematische Kunst überbrückt werden müssen.

Unter diesen Umständen hat man bei der — sozusagen — Abschaffung des Äthers von seiten einzelner Benutzer der Bilder erster Art den Eindruck wie von mißverständlichem Übermut; es wird etwas für „überwundenen Standpunkt" erklärt, dessen — unter gewissen Bedingungen — entraten zu können, man ohnehin von vornherein sicher sein konnte. Oder es wird ein Abgrund für inhaltlos erklärt, weil man in der Lage war, ihn zu überspringen [17]).

17) Als das Überspringen eines Abgrundes konnte wohl seinerzeit die Entdeckung der Lichtquanten erscheinen: Auf der einen Seite waren die Wellen des Lichtes, auf der anderen die neuartigen Lichtquanten, und die Kluft zwischen ihnen wurde leer gelassen, was allerdings dem kühnen Springer selber niemand verdenken wird. Weitergehend war aber, nach der negativen Seite hin, der an diese Entdeckung geknüpfte Ausspruch (Naturforscherversammlung zu Salzburg am 21. September 1909, Verh. d. D. Physikal. Ges. S. 482, Physik. Zeitschr. **10**, 817, 1909): „Heute aber müssen wir wohl die Ätherhypothese als einen überwundenen Standpunkt ansehen", was zu einer nachträglichen Überbrückung der Kluft, die doch im Interesse der Wissenschaft zu wünschen war, nicht eben ermunterte. Ich habe dennoch eine solche Überbrückung versucht und bin dabei zu dem Resultat gelangt, daß die Lichtquanten dasselbe seien, was man als kohärente Lichtwellenzüge schon lange vorher ins Auge gefaßt hatte, allerdings mit dem wesentlichen neuen Zusatze der Konzentrierung der Energie auf einen Strahl von bestimmter Richtung, welches letztere ich durch die auch sonst naheliegende Annahme nur eines elektrischen Kraftlinienringes (gedacht als diskreter Ätherwirbelring) in jeder durch die Schwingung eines einzelnen Elektrons emittierten Lichtwelle erklärte (S. „Über Äther und Materie", Heidelberg 1911, S. 19 u. f. und die Untersuchung über Phosphoreszenz, Heidelb. Akad. 1913 (A) 19, S. 34 Fußnote 61). Man sieht aus solcher Erklärungsmöglichkeit, was für das Gesamtbild des Naturforschers doch nicht unwichtig ist, daß die Lichtquanten nichts Umstürzendes für die Theorie des Lichtes sind, namentlich auch, daß sie für oder gegen die „Ätherhypothese" überhaupt gar nichts aussagen, sondern daß sie in der Hauptsache eine besondere, bis dahin unbekannt gewesene Eigenschaft der lichtemittierenden Atome betreffen, nämlich die, auf kohärente Wellenzüge von bestimmtem mit der Schwingungsdauer zusammenhängenden Energieinhalt eingerichtet zu sein.

Merkwürdig ist es dabei, daß gerade das verallgemeinerte Relativitätsprinzip, das mit besonderer Ausschließungskraft dem Äther gegenüberzustehen scheint, zu „Raumkoordinaten" kommt, die diesem Prinzip wesentlich eigentümlich sind, die aber — der Variabilität ihrer Eigenschaften nach — sehr wohl als Bestimmungsstücke von Raumzuständen erscheinen können, wonach man geradezu den Eindruck empfängt, als ob hier eben der ausgeschlossene Äther unter dem veränderten Namen „Raum" von selber sich wieder gemeldet hätte[18]).

Es hat aber auch etwas Besonderes mitgewirkt bei der im letzten Jahrzehnt öfter hervorgehobenen Abneigung gegen dieses raumerfüllende Medium: die offenbare Unvollkommenheit der vorhandenen Vorstellungen vom Äther. Vollkommen wären diese Vorstellungen und erwiesenermaßen widerspruchsfrei brauchbar wäre der Äther nur, wenn ein innerer Mechanismus seiner Teile soweit enthüllt wäre, als etwa der innere Mechanismus der Materie seit Entwickelung der kinetischen Gastheorie enthüllt ist. Es müßten dann die Maxwellschen Gleichungen, welche — nach einer gewissen Seite hin — die Quintessenz der Physik des Äthers (Licht, Elektrizität und Magnetismus zusammenfassend) darstellen, aus dem Äthermechanismus herleitbar sein, etwa wie die Zustandsgleichungen der Materie aus deren kinetischer Theorie herleitbar geworden sind. Man hat aber, was man in den gedachten Jahren oft betont fand, in dieser Hinsicht mit den Maxwellschen Gleichungen bisher nur negativen Erfolg gehabt[19]). Dies hat, wie es scheint, zu

18) Es kann auch die Definition der absoluten Bewegung am besten mit Hilfe des Äthers gegeben werden, nämlich als relative Bewegung gegen den Äther. Der Inhalt des Relativitätsprinzips kann dann dahin ausgesprochen werden, daß man nur Relativbewegung von Materie gegen Materie feststellen könne, nicht aber gleichförmige Relativbewegung von Materie gegen Äther (ursprüngliches oder spezielles Relativitätsprinzip). Ungleichförmige Relativbewegung von Materie gegen Äther ist im allgemeinen feststellbar (durch die damit verbundenen Trägheitswirkungen, wie wir sahen, oder bei den einzelnen elektrischen Quanten als Grundbestandteilen der Materie durch die Wellen, welche sie im Äther erregen); nur im Falle von Gravitation als wirkender Kraft ist auch ungleichförmige Relativbewegung von Materie gegen Äther nicht feststellbar (da dann die Trägheitswirkungen als Kennzeichen versagen; beschränktes verallgemeinertes Relativitätsprinzip, besser: Gravitationsprinzip).

19) Es ist der Nachweis als erbracht anzusehen, daß diese Gleichungen nicht auf Bewegungsgleichungen eines kontinuierlich den Raum erfüllenden Äthers zurückführbar sind. Aber auch die Zustandsgleichungen der Materie sind nicht auf Bewegungen kontinuierlich verbreiteter Massen zurückführbar, sondern nur auf Bewegungen der diskontinuierlich verteilten Atome,

einem Zustand ziemlich verbreiteter Resignation geführt, vielleicht ungefähr so, wie in den Jahren vor 1877 die vielen Mißerfolge der Luftverflüssigung durch bloßen hohen Druck die Anschauung aufkommen ließen, daß es „permanente" oder „inkoerzible" Gase gebe, im Gegensatz zu den anderen, die verflüssigt werden können. Man weiß heute längst, daß dies nur zeitweiliges Mißverständnis war, dessen ziemlich weitgehende Einbürgerung nur dem Vorwiegen beschränkten Urteils zu danken gewesen sein muß, da es — schon lange bevor die Tatsache der Verflüssigung des Sauerstoffs der Allgemeinheit die Augen öffnete — an Material zu derjenigen anderen Einsicht nicht gefehlt hatte, welche wir heute an den Begriff der „kritischen Temperatur" knüpfen. Die Zukunft wird lehren, wie weit hier eine Verwandtschaft mit der Entwicklung des Ätherproblems vorhanden ist. Mir selbst erscheint es ausgeschlossen, daß man für die Dauer auf eine Mechanik des Äthers wird verzichten wollen; denn dies wäre ein Verzicht auf die ernstliche und durchgreifende — nicht nur aushilfsweise — Verwertung geometrischer und dynamischer Anschauung bei der Naturforschung, ein Verzicht also auf eben dasjenige Hilfsmittel, das bisher Größtes, sozusagen Alles geleistet hat in der Naturforschung — wie man findet, wenn man dem Ursprung der Entdeckungen in den Geistern der Entdecker oder aber in der zeitlichen Folge der Veröffentlichungen nachspürt, wo dies möglich ist — und neben welchem das rein abstrakt mathematische, nicht an Vorstellungen im dreidimensionalen Raum geknüpfte Denkvermögen, das die Bilder erster Art schafft, doch zu allermeist nur eine nachträglich ausgestaltende Rolle gespielt hat, indem es nur half, den schon fertigen Kern der Entdeckung schützend zu umhüllen, allerdings dabei aber auch ihn erst unangreifbar sowohl, als auch streng und allgemeinst verwertbar zu machen.

In gewissem Maße war dies auch bei dem Vordringen zu den ersten, erfolgreich über das Entfernungsquadratgesetz hinausgehenden Gravitationsuntersuchungen der Fall. Denn das Erfassen des Gedankens der Ausbreitung mit endlicher Geschwindigkeit, und zwar der des Lichtes durch Gerber, trotz aller entgegenstehenden Urteile der damaligen Zeit, war im Grunde nur gestützt durch die Äthervor-

---

und die Maxwellschen Gleichungen sind — wie diese Zustandsgleichungen — nur als statistische Gleichungen anzusehen, die nur beim Zusammenwirken sehr vieler Elektronen gelten und ihre Bedeutung verlieren, sobald man sie auf die diskontinuierlich ablaufenden Elementarvorgänge anwenden wollte (vgl. „Üb. Äther u. Mat." 1911, S. 34).

stellung[20]) und hatte doch die Folge, daß der Zusammenhang mit der Merkurbewegung bereits fertig vorhanden und mit der Erfahrung übereinstimmend befunden, wenn auch nicht erwiesen war, ehe das rein mathematische Denkvermögen in Herrn Einsteins Untersuchungen eingriff und dann allerdings weitergehende Zusammenhänge zum Vorschein brachte.

3.

Das elektromagnetische Gravitationsmodell, zu welchem ich auf Grund der Annahme von der Ausbreitung der Gravitationswirkung mit Lichtgeschwindigkeit gekommen bin, geht von der früher mitgeteilten „Skizze einer Kinetik des durchdringlichen Äthers" aus[21]), welche mir auch heute noch entwicklungsfähig und namentlich auch der unentbehrlichen mathematischen Ausgestaltung zugänglich erscheint, weshalb ich sie hier berühren möchte, obgleich das Gravitationsmodell davon in gewissem Maße unabhängig ist. Es erscheint hierbei die Gravitation unmittelbar als magnetische Kraft, wirkend zwischen den Dynamiden[22]), aus welchen die Atome der Materie bestehen.

Ich bin in der genannten Kinetik vom kontinuierlichen oder als Kontinuum bewegten Äther abgegangen, — dessen Vorstellung wohl zur Genüge als unzulänglich erkannt und damit erledigt ist — und bin zum Bilde des „räumlich diskontinuierlich bewegten, durchdringlichen Äthers" gekommen[23]). Die Teile dieses „durch-

---

20) Gerbers mathematisches Verfahren wird nicht als Stütze befunden (vgl. Note 4).

21) In „Über Äther und Materie"; 1. Aufl. 1910, 2. Aufl. 1911, S. 30 und S. 50. (Heidelberg, bei Winter.)

22) Um positive Quanten kreisende Elektronen (P. Lenard, Ann. d. Physik **12**, 735 u. ff., 1903); später auch Magnetonen genannt. (Vgl. auch „Quantitatives über Kathodenstrahlen", Heidelberg bei Winter, 1918, Spez. Teil III F.) Daß die Gravitation in unserem Bilde nicht elektrische Kraft sein könne — eine Annahme, welche gewöhnlich Herrn H. A. Lorentz zugeschrieben wird, die aber, wie mir scheint, schon bei W. Weber sich findet (Ges. Werke IV S. 479) — habe ich bereits erwähnt („Über Äther und Materie" 1911, S. 39, Fußnote); als Hindernis gegen die Annahme, sie sei magnetische Kraft, erschien mir bis zum Bekanntwerden von Gerbers Arbeit nur die vermeintlich die Lichtgeschwindigkeit weit übersteigende Ausbreitungsgeschwindigkeit.

23) Auch Herr W. Nernst benutzt den Äther mit „atomistischer Struktur" („übrigens immer", wie aus der 7. Aufl. seiner „Theoretischen Chemie" v. 1912 zu sehen sei) und sucht mit seiner Hilfe die Lösung von Fragen, wie die des Nichtverlustes der inneren (dynamidalen) Atomenergie oder die

dringlichen Äthers" bewegen sich mit Lichtgeschwindigkeit, und sie durchdringen einander frei[24]); außerdem sind sie durch das Streben nach gleichmäßiger räumlicher Konzentration und nach geradester Bahn beherrscht. Im kräftefreien Raume ist die Bewegung sämtlicher Ätherteile geradlinig und nach Richtung ungeordnet. In diesem Äther sind eine Anzahl diskreter (nicht hydrodynamisch-Helmholtzscher) Wirbelfäden vorgegeben, je einer von jedem existierenden negativen Elektron zum zugehörigen positiven Quant sich erstreckend; außerdem sind auch eine Anzahl geschlossener, von solchen Fäden abgeschnürter Wirbelringe unterwegs. Diese Wirbelfäden des Äthers machen die elektrischen Kräfte aus; ihre abgeschnürten Teile sind die elektrischen Wellen. Jede Fortbewegung eines Wirbelfadens ergibt eine Querströmung des Äthers, und die so entstehenden, längs den bekannten magnetischen Kraftlinien verlaufenden Strömungen des Äthers machen die magnetischen Kräfte aus. Dabei liegt es in der erwähnten Grundannahme über den „durchdringlichen Äther", daß diese Strömungen nicht etwa den ganzen Äther im Kraftfelde betreffen, sondern nur diskontinuierlich verstreute Teile desselben, je nach der Stärke des Magnetfeldes in entsprechender Zahl, während der Rest des Äthers nicht mitergriffen ist (bzw. anderen Magnetfeldern angehören kann). Diese zum Querstrom der das Magnetfeld unterhaltenden Elektrizitätsbewegung gehörenden Ätherteile sind es, welche die magnetischen Kraftwirkungen hervorbringen, z. B. auch die orientierende, gegen die Parallelstellung hin drehende und dann im Sinne gegenseitiger Anziehung antreibende Wirkung zweier Kreisströme aufeinander.

Da alle Materie aus Dynamiden besteht, welche Kreisströme sind und wie solche wirken, indem sie sowohl selbst den zugehörigen Ätherquerstrom (das magnetische Feld des Kreisstroms) ergeben, als

---

der Regenerierung radioaktiver Elemente. (Siehe W. Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, besonders S. 85—88, 1916.) Herrn Nernsts Lösungsversuch dieser Fragen ist allerdings gänzlich verschieden durchgeführt von dem meinigen, soviel ich sehe älteren (s. „Üb. Äther u. Mat." 1911, S. 44, bzw. Heidelb. Akad. 1910 A 17, S. 8); dennoch darf man sich des gemeinsamen Ausgangspunktes vielleicht freuen. Auch ich glaube den Äther schon immer gern mit Struktur angenommen zu haben; allgemein ersichtlicherweise abgekommen von den früheren Bjerknesschen Vorstellungen, bei welchen die Struktur keine Rolle spielte, bin ich zuerst 1910 (a. a. O.).

24) Bzw. sie sind außerordentlich klein, so daß Wirkungen von Zusammenstößen nicht merklich werden.

auch von den Querströmen andrer Dynamiden im angegebenen Sinne ergriffen werden, erscheint die Gravitationsanziehung als allgemeine Eigenschaft aller Materie selbstverständlich, sobald — wie sogleich folgt — die Nichtaufhebung der entgegengesetzten Wirkungen entgegengesetzt orientierter Dynamiden erklärt ist. Die Massenproportionalität ergibt sich aus der der Masse proportionalen Dynamidenzahl, das Entfernungsquadratgesetz aus rein geometrischen Gründen wegen der punktförmigen Kleinheit und der ungeordneten Lagerung aller meßbaren Dynamidenanhäufungen; die Lichtgeschwindigkeit der Ausbreitung ist durch die Lichtgeschwindigkeit der Ätherteile im Querstrom gegeben [25]. Die vorausgesetzte Nichtaufhebung der Wirkungen entgegengesetzt orientierter Dynamiden — wodurch erst eine von Null verschiedene Gesamtwirkung ungeordneter Dynamidenanhäufungen resultiert — ergibt sich daraus, daß wir die Querströmungen als räumlich und also auch zeitlich diskontinuierlich verteilt und die Teile des Äthers als gegenseitig durchdringlich angenommen haben, wonach jede Dynamide wie für sich allein wirken kann. Denn die Querströmungen, welche von zwei einander benachbarten, entgegengesetzt orientierten Dynamiden ausgehen, werden in zeitlicher Abwechselung auf eine dritte, entfernte Dynamide wirken, so daß die Einzelwirkungen ungestört mit ihren Absolutwerten (nicht geometrisch) zu einem zeitlichen Mittelwert der Kraft sich addieren. Voraussetzung ist dabei, daß die Dynamiden fähig sind, genügend schnell mit der Orientierung ihrer Strombahnebenen den einzelnen Ätherteilen zu folgen, welche alsdann, mit dem Eintritt der Orientierung (vermöge der Krümmung ihrer Bahn) im Sinne der Anziehung treibend wirken.

Dieses schnelle Folgen in der Orientierung muß für die Dynamiden aller Atome in genügend nahe gleicher Weise angenommen werden, wenn die experimentell konstatierte Massenproportionalität der Gravitation erklärt sein soll, und es ist dagegen auch kein Einwand zu sehen. Das Folgen kann nur mit sehr geringen Amplituden geschehen, entsprechend der außerordentlichen Kleinheit der Gravitations-

25) Wirkungen wie die Perihelverschiebung des Merkur folgen, wenn man außer der Ausbreitung mit Lichtgeschwindigkeit noch annimmt, daß die Dynamiden des Bewegten (Merkur) von der Relativgeschwindigkeit gegen den Äther abhängige Veränderungen erleiden (Rotationsgeschwindigkeit und Momente), was aber im Sinne der Gültigkeit des (einfachen und des beschränkten allgemeinen) Relativitätsprinzips ist, also von vornherein in der Dynamik des Äthers enthalten sein müßte, sobald dieselbe vollständig und richtig gefaßt ist.

kraft aller Massen von nicht außerordentlicher Größe und auch entsprechend der Tatsache, daß gewöhnliche, geordnete starke Magnetfelder keine merkliche Gravitationskraft, sondern nur die der magnetischen Permeabilität entsprechende, speziell als „magnetisch" bekannte Kraft ausüben, welche von solchen Kreisströmen des Materials herrührt, die bei genügender Zeit in großer Amplitude der orientierenden Wirkung des Feldes folgen können. Dementsprechend ist auch der Nachweis der magnetischen Kräfte der Einzeldynamiden, als deren Resultat wir die Gravitation ansehen, durch Magnetnadeln, Eisenstücke oder Induktionskreise an Galvanometern ausgeschlossen; denn alle diese Vorrichtungen besitzen nicht die genügende Schnelligkeit bzw. Empfindlichkeit der Reaktion auf die Einzelteile des Äthers, welche von einzelnen Dynamiden in Bewegung gesetzt sind; sie reagieren nur auf die zeitlich genügend andauernden Wirkungen sehr vieler gleichgerichtet kreisender Elektronen[26]).

Wesentlich ist in dem soeben skizzierten elektromagnetischen Bilde der Gravitation nur das Folgende: 1. Die Materie besteht aus kreisenden Elektronen (Dynamiden), 2. je zwei Dynamiden wirken wie Kreisströme aufeinander, 3. die Ebenen dieser Kreisströme können kleine Drehungen ausführen, 4. das Magnetfeld dieser elementaren Kreisströme erfüllt nicht kontinuierlich den Raum, sondern ist räumlich und zeitlich intermittierend.

Zur Veranschaulichung dieser wesentlichen Züge des Bildes kann folgendes Modell dienen. Der anziehende Körper ist durch einen Kreisstrom von etwa 60 cm Durchmesser, vertikal stehend, mit etwa 400 dickdrahtigen Windungen dargestellt. Der angezogene Körper ist ein ebensolcher Kreisstrom, jedoch leichter, von dünnerem Draht, und beweglich aufgehängt. Die Aufhängung sieht zweierlei Beweglichkeit vor: 1. Drehung um einen Durchmesser des Kreisstromes als Achse und 2. Abstandsänderung gegenüber dem anziehenden, fest aufgestellten Kreisstrom. Die Anfangslagen der beiden Kreisströme relativ zueinander sind beliebig; der Abstand beträgt einige Meter. Ist die erstgenannte Beweglichkeit des aufgehängten Kreisstroms durch eine geeignete Feststellvorrichtung aufgehoben, so kann je nach der Richtung der Ströme in

26) Hier zeigt sich auch zugleich, daß die Maxwellschen Gleichungen keineswegs die Gravitation zu umfassen brauchen — obgleich wir dieselbe als magnetische Kraft erklären —; denn diese Gleichungen stellen erschöpfend eben nur solche Erscheinungen dar, in welchen Unzahlen von Elektronen gleichgerichtet wirken (vgl. „Über Äther und Materie", 1911, S. 34).

den beiden Leitern nur Anziehung oder Abstoßung resultieren. Wendet man den Strom im feststehenden Kreise in gleichen (nicht allzu großen) Zeitintervallen, z. B. alle Sekunden, so erfolgt (bei konstant fortfließendem Strom im beweglichen Leiter) im Endresultat weder Annäherung noch Abstandsvergrößerung der beiden Kreise voneinander. Hat jedoch der aufgehängte Kreis seine volle Beweglichkeit, so macht er bei jeder Stromwendung im festen Kreise eine kleine Drehung im Sinne gegen die Parallelstellung der beiden Ströme hin, wodurch die anziehende Wirkung überwiegt und dauernde Annäherung der beiden Kreise bis zum Zusammentreffen erfolgt. Das Hin- und Herwenden des Stromes im festen Kreise ist dabei Abbild der Intermittenz der Dynamidenfelder und gleichzeitig der ganz beliebigen Orientierung der beiden durch die Kreisströme dargestellten Dynamiden gegeneinander.

Sollte der im Vorstehenden auch in bezug auf die Gravitation skizzierte, an der angegebenen Stelle eingehender entwickelte Äthermechanismus noch nicht genügen, d. h. sollte er sich noch nicht in Gleichungen fassen lassen, welche alle diesem Mechanismus qualitativ schon zugeschriebenen Leistungen auch quantitativ in solcher Weise ergeben, daß die Maxwellschen Gleichungen als Spezialfall einbegriffen sind[27]), so zweifle ich doch nicht, daß man von weiterem Ausbau dieses oder eines verwandten Äthermechanismus sich nicht wird abhalten lassen. Denn mit dem Verzicht auf den Äthermechanismus würde man im Prinzip auf alle Bilder zweiter Art und damit auf die mechanische Begreifbarkeit der Natur überhaupt verzichten. „Ich glaube nicht, daß dies geschehen wird, auch dann nicht, wenn man, um die Mechanik des Äthers klar zu haben, neben oder hinter dem Äther und seinen Teilen noch einen anderen Äther sollte einführen müssen"[28]). Solcher „Metäther", wie ich ihn nennen möchte, wäre das allen Raum erfüllende Medium, welches die Teile des Äthers zwingt, den Bedingungen zu genügen, welche wir für ihre Bewegungen angegeben haben.

Man sollte meinen, daß derlei Gedanken positiver Art im Punkte der Fruchtbarkeit immerhin negativen Behauptungen — wie der der Über-

27) Ich bin der Meinung, daß dies genügend geschickten, mit allen Mitteln ihrer Wissenschaft ausgerüsteten Mathematikern schon jetzt möglich sein müßte. Wären die so resultierenden Gleichungen noch keine Gleichungen der Mechanik, so würde dies ihren Wert nicht vermindern, und es wäre daran zu erinnern, daß auch die Maxwellschen Gleichungen, deren Wert bekannt ist, aus Vorstellungen über Äthermechanismen sich entwickelt haben und daß sie ebenfalls keine Gleichungen der Mechanik sind.

28) a. a. O. Schlußabsatz.

flüssigkeit oder Undurchführbarkeit der Äthervorstellung — überlegen sein könnten, und daß es angesichts der Überraschungen, welche die Natur dem Forscher doch jederzeit immer wieder gebracht hat, besser ist, einen Weg noch als offen hinzustellen, statt ihn ohne zwingenden Grund für verschlossen zu erklären. Hat man nicht zu einer noch nicht lange vergangenen Zeit geglaubt, die Atome der Materie als zu „hypothetisch" möglichst vermeiden zu müssen[29]? und untersucht man nicht heute dennoch mit größtem Erfolge die Bewegungen der Atome in allen Aggregatzuständen nicht nur, sondern auch die Bewegungen der inneren Bestandteile der Atome, deren Annahme — zumal in der heute geläufigen Ausführlichkeit — nicht lange vorher noch für sehr fernliegend gegolten hätte, wie in der Tat W. Webers frühe Betrachtungen über „positive und negative elektrische Teilchen" als Atombestandteilen seinen Zeitgenossen offenbar so fremdartig oder hoffnungslos erschienen sind, daß sie nachträglich erst wieder ausgegraben werden mußten, als diese Teilchen durch nicht vorausgesehene Erscheinungen von neuem ihre Existenz gemeldet hatten?

---

29) Bunsen vermied es gänzlich, von den Atomen zu reden — und Helmholtz und besonders Kirchhoff standen ihm darin nahe —; er vermied auch die Atomgewichte, indem er zur Bezeichnung der chemischen Verbindungen ausschließlich der Äquivalentformeln sich bediente.

Radiologisches Institut Heidelberg. (Der wesentliche Inhalt des Vorliegenden mit den in der Einleitung zusammengefaßten Hauptpunkten war bereits im Juli 1917 niedergeschrieben und im Oktober 1917 im Heidelberger Physikal. Seminar vorgetragen worden, wobei auch das Gravitationsmodell vorgeführt worden ist.)

(Eingegangen 10. Februar 1918.)

Kritisch-experimentelle Untersuchungen über absolute Strahlungsmessungen.

Von **Walther Gerlach.**

(Mit 6 Figuren.)

Die folgenden Ausführungen behandeln die Frage, welche Anforderungen an die experimentelle Ausführung absoluter Strahlungsmessungen zu stellen sind. Sie bilden eine Erweiterung des von Coblentz [1]) in diesem Jahrbuch gegebenen zusammenfassenden Berichts. Mit einer — bisher als einwandfrei zu bezeichnenden — Methode sind neue absolute Messungen der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers bei Strahlungstemperaturen von 0° bis 450° C ausgeführt, über deren Ergebnisse gleichfalls berichtet wird.

I. Kapitel.

§ 1. Allgemeine experimentelle Grundlagen.

a) Strahler.

Das erste Erfordernis bei der Ausführung absoluter Strahlungsmessungen zur Untersuchung der Strahlungsgesetze ist ein einwandfreier schwarzer Körper als Strahler. Ein solcher muß vor allem drei Bedingungen genügen: 1. Er soll vollkommen „schwarz" oder wenigstens vollkommen „grau" sein; im letzteren Falle muß die Abweichung seines Emissionsvermögens von dem Idealwert 1, die nach der Definition des „grauen" Körpers für alle Wellenlängen die gleiche ist, bekannt sein. 2. Seine Temperatur muß im Innern des ganzen Hohlraumes bekannt und gleichförmig sein. 3. Er muß durch äußere Packung so gut wärmeisoliert sein, daß er auch für längere Messungen in hinreichendem Maße konstante Temperatur hält.

Es darf heute als experimentell möglich angesehen werden, schwarze Körper, welche die drei vorstehend gegebenen Bedingungen erfüllen,

1) W. W. Coblentz, dieses Jahrbuch **10**, 340, 1913.

ohne allzugroße Schwierigkeit herzustellen, wenn man sich auf einen Temperaturbereich bis etwa 500° C beschränkt. Mit höherer Temperatur wachsen die Schwierigkeiten ganz bedeutend, und etwa bei 1000° C scheint eine wirkliche Sicherheit über die Brauchbarkeit der Strahler verschiedener Konstruktion nicht mehr zu bestehen. Für niedere Temperaturen wird man am besten den Strahler durch Einsenken in Flüssigkeits- oder Dampfbäder heizen. Aber auch im Gebiete von über 100° C kann ein elektrisch geheizter schwarzer Körper gute Dienste tun. Für höhere Temperaturen bleibt nur die Möglichkeit elektrischer Heizung, da Gold- oder Platinschmelzbäder, wie sie gelegentlich verwendet wurden, wohl zu selten zur Verfügung stehen dürften. Die Temperaturmessung erfolgt im allgemeinen mit Thermoelementen, die an eine Normalskala angeschlossen sind. Auch hier ist große Vorsicht geboten, da die Temperaturfunktion der elektromotorischen Kraft sich mit der Zeit oft stark ändert. Durch die Temperaturskala selbst kommt über 1000° eine neue Unsicherheit zu den genannten hinzu, so daß für Präzisionsmessungen schwarze Körper niederer Temperatur zu empfehlen sind, selbst auf die Gefahr hin, daß dann für die Strahlungsmessung nur relativ wenig Energie zur Verfügung steht. Man wird aber durch Verbesserung der Meßinstrumente eher größere — und auch für exakte Messungen hinreichende — Empfindlichkeit erhalten, als die bedeutenden und unübersichtlichen Fehlerquellen bei Verwendung schwarzer Strahler hoher Temperatur eliminieren können. — Wie sich aus dem Verhältnis der Öffnung des Strahlers zu seiner gesamten inneren Oberfläche leicht berechnen läßt, ist es möglich, eine nahezu vollkommen schwarze Emission zu erreichen. Experimentell ist zu prüfen, ob die Strahlung — bei gleichmäßig temperiertem Hohlraum — aus allen Richtungen der Öffnung die gleiche ist; ein Maß für die Güte der Schwärzung des Strahlers läßt sich auch dadurch erreichen, daß man die Gesamtstrahlung bei stetig verkleinerter Blende vor der Strahleröffnung mißt: Bei streng schwarzer Strahlung muß dann das Verhältnis der Strahlungsenergie zur Blende konstant sein; eventuell läßt sich aus solchen Versuchen die an der Schwärze des Strahlers anzubringende Korrektion ermitteln. Auch in bezug auf die Schwärze des Strahlers werden die Schwierigkeiten bei hoher Temperatur (1000° und mehr) ganz bedeutend größer. Wie sehr vorsichtig man da sein muß, zeigen die umfangreichen Messungen Valentiners[1]) an schwarzen Körpern verschiedener Konstruktion.

---

1) S. Valentiner, Ann. d. Phys. **31**, 275, 1910.

b) Empfänger.

Die idealen Schwärzungsbedingungen bei dem die Strahlung messenden Empfänger herzustellen, ist ungleich schwieriger. Man ist aus experimentellen Gründen bei der Mehrzahl der Methoden darauf angewiesen, Flächenempfänger anzuwenden, deren dem Strahler zugewandte Fläche geschwärzt ist. Als Schwärzungsmittel kommen elektrolytisch niedergeschlagenes Platinmohr und Ruß in Betracht. Beide Substanzen scheinen wenigstens nicht allzu selektiv zu sein, wenn auch ihr Absorptionsvermögen recht bedeutend vom Einheitswerte abweicht. Für sehr lange Wellen werden beide Substanzen, vor allem Ruß, durchsichtig. Übereinstimmende Resultate sind hierüber noch nicht erzielt, was auch bei der Ungleichmäßigkeit dieser Materialien schwierig sein dürfte. Im Wellenlängengebiet von 1—12 μ wird man mit meist hinreichender Genauigkeit einen Reflexionsverlust von 1,5—2 Proz. anzunehmen haben. Verlangt man höhere Genauigkeit, so muß für jede Schwärzung und jeden Wellenbereich eine Reflexionsmessung durchgeführt werden. Bei Verwendung von Ruß ist größte Vorsicht geboten. Schon Kurlbaum wies darauf hin, daß das schlechte Wärmeleitvermögen des Rußes ($K = 57 \times 10^{-6}$, also nahe dem der Luft!) ein erhebliches Temperaturgefälle in der Schwärzungsschicht eines Bolometers bedingt. So bestimmte er[1]) für eine Rußschicht von 1,3 mg $\times$ cm^{-2} und eine Temperaturerhöhung der äußeren Schicht von etwa 4^0 eine Temperaturdifferenz zwischen dieser und dem Bolometer von 0,068^0, also 1,7 Proz., während die entsprechende Differenz bei Platinmohr nur 0,016^0 betrug. Dieses Temperaturgefälle kann aber abnorm große Werte annehmen, wenn die Rußschwärzung sich auf einem im Vakuum befindlichen Empfänger (oder Strahler) befindet. In der folgenden Tabelle I und Fig. 1 sind solche Messungen des Verfassers wiedergegeben. Die Versuche wurden folgendermaßen ausgeführt: In einem evakuierbaren Gefäß waren zwei Bolometer nebeneinander so angeordnet, daß beide mit derselben Strahlung bestrahlt werden konnten. Das eine Bolometer war mit Platinmohr, das andere mit Ruß geschwärzt. Die Strahlung, welche auf die Bolometer fiel, wurde nach einer dem von Kurlbaum angegebenen Verfahren ähnlichen Methode absolut gemessen. Das Resultat war: Während das Platinmohr-geschwärzte Bolometer vom Druck unabhängige, also „absolute“ Angaben machte, wichen die Werte für die Rußschwärzung in einem bestimmten Druckbereich ganz wesentlich von dem richtigen Wert ab, und zwar waren sie kleiner. Wie durch andere

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. 67, 846, 1899; Ann. d. Phys. 2, 546, 1900.

Versuche festgestellt wurde, ist die Abweichung vom Normalwerte um so größer, je dicker die Rußschwärzung ist; auch hängt sie vom Gas ab, wie die Kurve C (in Wasserstoff aufgenommen) zeigt.

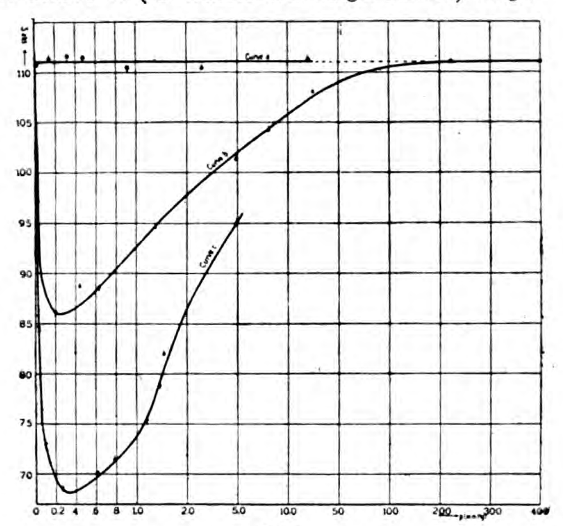


Fig. 3.

Bolometerversuche; Abhängigkeit der absoluten Angaben vom Gasdruck.
Kurve a Platinmohrschwärzung in H_2,
„ b Rußschwärzung in Luft.
„ c Rußschwärzung in H_2.

Fig. 1.

Tabelle I.

Bolometrische Messungen. Wert der absoluten Strahlungsgröße in relativem Maße: 111,0.

Druck	Ruß in Luft Proz.	Ruß in H_2 Proz.
0,000	—	± 0,0
0,001	— 7,9	— 8,3
0,02	— 12,5	— 16,7
0,1	— 18,9	— 34,7
0,2	— 21,6	— 36,4
0,3	— 22,3	— 38,1
0,4	— 21,6	— 37,8
0,5	— 20,8	— 37,4
1,0	— 17,5	— 33,9
2,0	— 14,4	— 21,6
5,0	— 8,7	— 14,4
10,0	— 6,2	— 8,1
50,0	— 2,0	—

Umfangreichere Messungen, über die früher in den Annalen der Physik berichtet wurde, führten zu dem Ergebnis, daß die Erwärmung eines rußgeschwärzten Metallbleches bei konstanter Strahlungsintensität, welche auf den Ruß auftrifft, in einem bestimmten „kritischen" Druckgebiet kleiner ist als bei höheren und tieferen Drucken; umgekehrt ist die Temperaturerhöhung dieses Bleches bei elektrischer Heizung im gleichen kritischen Gebiet größer als bei höheren und niederen Drucken. Das kritische Druckgebiet erstreckt sich von etwa 200 mm bis zu etwa 0,005 mm, die maximale Differenz liegt bei 0,1—0,6 mm. Bei dem kritischen Druck ist also die Wärmeisolation des Rußes besonders gut, d. h. die seiner Oberfläche in Form von Strahlung zugeführte Energie dringt schlecht durch den Ruß zum Metall, und umgekehrt verhindert die Rußschicht bei elektrischer Heizung des Bleches die Ableitung der Wärme. — Wenn auch die Molekularvorgänge, welche für dieses merkwürdige Verhalten des Rußes in Betracht kommen, noch nicht geklärt sind[1]), so muß aus diesen Versuchen doch der Schluß gezogen werden, daß prinzipiell Rußschwärzungen für absolute Strahlungsmessungen zu verwerfen sind. Platinmohr zeigt keine Spur eines solchen Effektes, stellt also ein hinreichend gutes Schwärzungsmittel dar, dessen Selektivität gering und dessen Reflexionsvermögen — für die meisten Fälle ausreichend genau — bekannt ist.

c) Absorption.

Als dritte der allgemeinen Voraussetzungen wird die Kenntnis der Veränderungen bezeichnet, welchen die Strahlung auf dem Wege vom Strahler zum Empfänger unterworfen ist, d. h. ihre eventuelle Absorption in Luft oder den in der Luft regelmäßig, aber in jeweils verschiedenen Mengen, enthaltenen Bestandteile, vor allem in dem Kohlensäure- und dem Wasserdampfgehalt. Die Absorption der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers im Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt der Luft war bisher nur für einige wenige spezielle Fälle untersucht. Die hier mitgeteilten neuen Messungen des Verf. waren dadurch veranlaßt, daß sich eine Abhängigkeit der Strahlungskonstanten des Stefanschen Gesetzes von der Temperatur im Gebiete von 200—450 ^{0} C ergeben hatte. Die Absorptionsmessungen wurden so ausgeführt, daß sowohl Strahler als Empfänger in einem evakuierbaren Raum in der Entfernung angeordnet waren, in welcher die absoluten Messungen in Luft ausge-

1) Angefangene Versuche, die aus militärischen Gründen unterbrochen werden mußten, deuten auf Radiometerwirkungen der Gasmoleküle im kritischen Druckgebiet hin.

führt wurden. Strahlungsmessungen für Temperaturen von etwa 80° C bis 450° C im Vakuum und in reiner (d. h. trockner und kohlensäurefreier) Luft ergaben vollkommen gleiche Resultate: Die Luft absorbiert also nicht. Sodann wurde die Luft mit Wasserdampf gemischt und wiederum die Strahlung im gleichen Temperaturbereich gemessen. Tabelle II und Fig. 2 gaben die diesbezüglichen Resultate. Erst bei

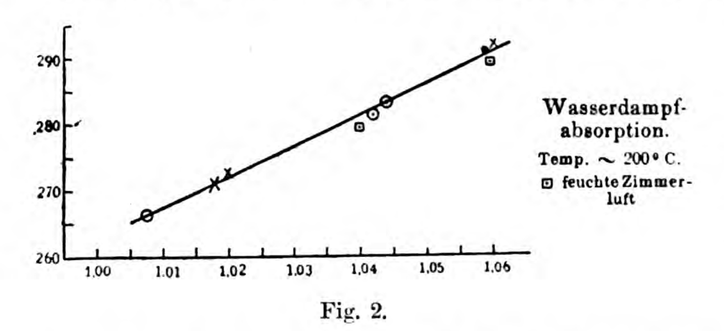


Fig. 2.

10 mm Partialdruck des Wasserdampfes ist für Strahlertemperaturen von 200° C mit Sicherheit eine Absorption nachweisbar. Größere Luftfeuchtigkeit war bei den absoluten Messungen in Zimmerluft nie vorhanden. Die Genauigkeit dieser absoluten Messungen beträgt mindestens 0,2 Proz.

Tabelle II.

Temperatur des Strahlers	Absorption bei 4 mm Partialdruck	Absorption bei 7 mm Partialdruck (feuchte Zimmerluft)	Absorption bei 10 mm Partialdruck
~100°	0 Proz.	0 Proz.	0,2 Proz. (?)
~200°	0	0,2 (?)	0,4
~300°	0	0	0
~420°	0	0	0

In Fig. 2 geben die mit [·] bezeichneten Punkte die Messungen, welche erhalten wurden, wenn das Meßgefäß mit Zimmerluft, die von Kohlensäure gereinigt war, gefüllt wurde; der Wasserdampfpartialdruck betrug 7 mm.

Messungen der Wasserdampfabsorption bei höherer Strahlungstemperatur (~ 1000°) und größeren Entfernungen hat Coblentz[1])

1) W. W. Coblentz, Bull. Bur. Stand. **12**, 553, 1916.

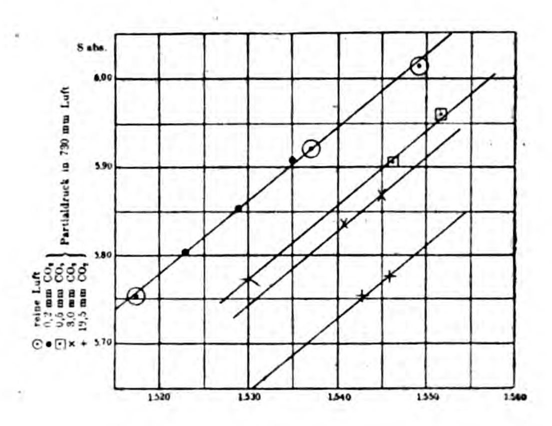


Fig. 3.

ausgeführt. Der Wasserdampfgehalt der Luft betrug etwa 13 g H_2O pro m^3, also etwa 14 mm Partialdruck. Er maß die Strahlung des schwarzen Körpers bei getrocknetem und nicht getrocknetem Strahlengang, während Strahler und Empfänger sich aber in Zimmerluft befanden. Aus seinen Versuchen sind die in Tabelle III angegebenen Mittelwerte berechnet.

Tabelle III.

	Feuchte Luft (14 mm Partialdruck H_2O)			Trockene Luft
Abstand Strahlen-Empfänger	36 cm	50 cm	125 cm	
Strahlung (in relativem Maße)	5,51	5,53	5,24	5,55
Absorption	0,7 Proz.	2,2 Proz.	5,6 Proz.	0,0 Proz.

Die Coblentzschen Absorptionswerte sind auffallend hoch, wenn auch eine erhebliche Absorption des Wasserdampfes gerade bei hohen Temperaturen des Strahlers wahrscheinlich ist. Darauf deuten auch Valentiners Messungen[1]) hin. Für die Strahlung des schwarzen Körpers von 100° und 450° erhält Valentiner bei Variation der Abstände zwischen 26 und 46 cm, bzw. 39 und 89 cm bei 50—60 Proz.

1) S. Valentiner, l. c.

Feuchtigkeit eine nur geringe Abnahme der Strahlungswerte. Dagegen deuten seine Messungen bei hohen Temperaturen ebenfalls auf Wasserdampfabsorption hin; faßt man aus seinen Tabellen die bei 1100—1300⁰ Strahlertemperatur gemessenen Werte zusammen, so ergibt sich Tabelle IV.

Tabelle IV.

Abstand etwa	89 cm	124 cm
Strahlung	1,289	1,266
Differenz gegen 89 cm		—1,8 Proz.

Abstand etwa	89 cm	109,8 cm	126 cm
Strahlung	1,194	1,175	1,160
Differenz gegen 89 cm		—1,5 Proz.	—3 Proz.

Diesen Resultaten stehen Versuche gegenüber, welche Warburg und Müller gelegentlich ausgeführt haben, bei welchen sie keine beträchtliche Wasserdampfabsorption für Strahlertemperaturen von 1000⁰ bis 1400⁰ C fanden; allerdings benutzten sie auch kleinere Abstände (48—88 cm) als Valentiner. Diese Frage nach der Absorption der Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers im Wasserdampfgehalt der Luft kann deshalb noch nicht als geklärt bezeichnet werden.

Der direkte Einfluß der Kohlensäureabsorption auf die Ergebnisse absoluter Messungen ist bisher nur vom Verfasser untersucht worden. Die Anordnung war die oben beschriebene; die Luft war stets sorgfältig getrocknet. Es wurde sowohl Zimmerluft auf Absorption untersucht, als auch reine Luft, welcher gemessene Mengen von Kohlensäure zugesetzt waren. Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle V zusammengestellt. Der Haupteinfluß der Kohlensäureabsorption liegt bei etwa 300⁰ C; bei dieser Temperatur wurden deshalb einige Messungen ausgeführt, welche die Änderung der Absorption bei verschieden großen

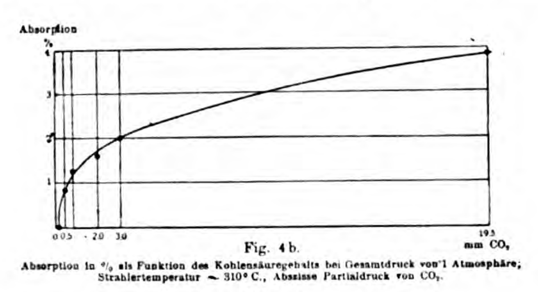


Fig. 4b.

Absorption in % als Funktion des Kohlensäuregehalts bei Gesamtdruck von 1 Atmosphäre; Strahlertemperatur ~ 310⁰ C., Abszisse Partialdruck von CO_2.

Fig. 4.

CO_2-Mengen aufklären sollen; sie sind in Tabelle VI wiedergegeben. Fig. 3 und 4 geben die zu Tab. V und VI gehören den graphischen Darstellungen.

Tabelle V.

Temp. des Strahlers	Absorption			
	im Kohlensäuregehalt der Zimmerluft	bei Partialdruck der CO_2		
		0,2 mm	0,8 mm	2 mm
~100° C	0 Proz.	—	0 Proz.	—
~200°	0,2 (?)	—	—	—
~250°	0,4	—	0,4	—
~310°	1,2	0,0 Proz.	1,3	1,6 Proz.
~370°	0,8	—	1,0	—
~420°	0,7	—	1,0	—

Tabelle VI.
Temperatur des Strahlers ~310°.

Kohlensäuregehalt (mm Partialdruck)	Absorption in Proz.
0,2	0,0
0,5	0,8
0,8	1,3
2,0	1,6
3,0	2,0
19,5	3,9

Die Absorptionsmaxima der Kohlensäure, welche auf den in Betracht kommenden Wellenlängenbereich einen Einfluß haben können, liegen bei 4,4 und 14,7 μ. Infolge des schnellen Anstiegs der Energiekurven des schwarzen Körpers mit steigender Temperatur im Gebiete kurzer Wellen ist a priori eine Abhängigkeit der Absorption von der Strahlertemperatur zu erwarten. Durch graphische Integration der Energiekurven und Berechnung der Absorption läßt sich ungefähr über-

Tabelle VII.

Temp. °C	abs. ber.	abs. beob.
~100°	0,5 Proz.	0 Proz.
200°	1,3	0,2
300°	2.8	1,2
400°	2,5	0,7
500°	1,5	—

schlagen, in welcher Weise die Absorption sich mit der Strahlertemperatur ändern soll. In Tabelle VII sind die berechneten und die von mir bei Zimmerluft beobachteten Werte eingetragen. **Man sieht,** daß beide Zahlenreihen einen parallelen Gang zeigen.

Wie schon betont, gelten alle diese Absorptionsmessungen nur für einen Abstand von Strahler und Empfänger (33 cm). — Valentiner hat die CO_2-Absorptionskorrektion nicht berücksichtigt. Es ist naheliegend anzunehmen, daß sein um 2 Proz. zu niedriger Wert für die Strahlungskonstante beim Schwefelsiedepunkt ($\sim 450^0$ C) durch die Absorption im CO_2-Gehalt bedingt ist. Daß er auch mit wesentlich größeren Abständen gearbeitet hat, spricht weiter für diesen Grund für seine Abweichung. Wie sich aus vorstehender Diskussion ergibt, bedarf es auch hier noch weiterer Messungen, um allgemein diese Absorptionskorrektion für alle in Betracht kommenden Fälle festzustellen.

II. Kapitel.

Die Methoden.

§. 2. Die Bolometermethode[1]).

Ein möglichst vollkommen geschwärzter Metallstreifen wird durch die Strahlung eines schwarzen Körpers auf eine gemessene Temperatur erhitzt. Bei Bestrahlung durch einen zweiten schwarzen Körper niederer Temperatur wird die gleiche Temperaturerhöhung im Streifen, wie sie durch die erste Strahlung erreicht wurde, durch Joulesche Wärme erzeugt. Aus der gemessenen Größe der dazu erforderlichen elektrischen Leistung wird die Strahlung in absolutem Maße gefunden, und — unter Voraussetzung der Kenntnis der Größe der strahlenden und bestrahlten Fläche und ihres gegenseitigen Abstandes, sowie der Strahlertemperaturen die Konstante σ des Gesetzes $S = \sigma T^4$ berechnet. Zur Messung der Temperaturerhöhung des Streifens ist jede thermometrische Methode prinzipiell anwendbar.

Kurlbaum — und nach ihm Valentiner — benutzten als Empfänger mit Platinmohr geschwärzte Platin-Flächenbolometer, deren Widerstandsänderung als Maß für die Temperaturerhöhung benutzt werden soll. Es wird angenommen, daß die im Streifen aufgewendete elektrische Leistung gleich der Strahlung ist, wenn in beiden Fällen die gleiche Widerstandsänderung eintritt. Paschen[2]) hat zuerst darauf hinge-

1) F. Kurlbaum, Wied. Ann. **50**, 591, 1894.
2) F. Paschen, Ann. d. Phys. **38**, 30, 1912.

wiesen, daß diese Gleichsetzung nur dann gestattet ist, wenn die verwendeten Bolometerbleche von vollkommen gleicher Dicke sind. Das ist aber bei 1 μ dicken Blechen nicht der Fall. Schon das Vorhandensein von — meist mikroskopisch kleinen — Löchern deutet auf Ungleichmäßigkeit auch an solchen Stellen, an welchen es noch nicht zum Durchbruch gekommen ist, hin. Das Vorhandensein solcher dünnen Stellen von größeren als mikroskopischen Dimensionen läßt sich zeigen, wenn man die Bleche zu schwacher Rotglut elektrisch heizt und dann mit rot-empfindlichen Platten photographiert. Fig. 5 a u. b zeigt die Photographie eines 0,8 μ dicken Bolometerblechs, die Walzrichtung liegt senkrecht zur Streifenbreite. Fig. 5 b gibt das Bild einer zweiten Probe aus einem anderen Bleche. Die Streifen waren horizontal gestellt.

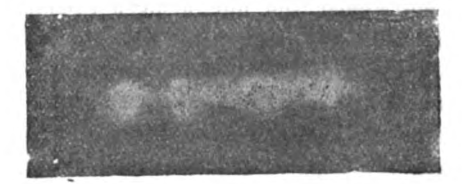


Fig. 5a.



Fig. 5b.

Ein solch ungleichmäßiges Bolometer wird bei elektrischer Heizung bis zur gleichen Widerstandsänderung, wie es sie durch Bestrahlung erfahren hatte, nicht auch auf die gleiche Temperaturerhöhung wie durch Bestrahlung gebracht werden: vielmehr wird diese letztere Gleichheit schon bei geringerer Stromstärke eintreten. Die rechnerische Behandlung dieses Einwandes zeigt, daß hierdurch Fehler von mehreren Prozenten leicht erklärlich sind, und zwar wird die Strahlungskonstante zu klein ausfallen.

Wie weit diese Fehlerquelle die Resultate Kurlbaums und Valentiners gefährdet hat, läßt sich quantitativ nicht angeben. Um ein

Urteil über die Größe der möglichen Abweichungen zu bekommen, hat der Verfasser vergleichende Strahlungsmessungen zwischen der Bolometermethode und einer anderen ähnlichen Methode ausgeführt, bei welcher die Temperaturerhöhung nicht aus der Widerstandsänderung berechnet, sondern direkt thermoelektrisch gemessen wurde. Diese Versuche werden in § 5 näher behandelt werden. Kurlbaum[1]) gibt die Berechtigung des Paschenschen Einwandes zu, bestreitet aber, daß die Ungleichmäßigkeit seiner Bolometer einen wesentlichen Einfluß auf sein Resultat gehabt hat. Er wiederholt die Glühversuche an seinen Bolometern und mißt die in ihnen auftretenden Temperaturdifferenzen pyrometrisch. Er findet bei einer mittleren Gesamttemperatur von 600°—700° C die größte auftretende Temperaturdifferenz zu 23°, entsprechend einer Widerstandsdifferenz von 5,2 Proz. Hieraus berechnet sich nach Paschens Formel ein Fehler von nur wenigen Promille. Jedoch kann diese Messung Kurlbaums endgültige Klärung nicht bringen, weil der Beweis fehlt, daß auch bei sehr geringer Gesamttemperaturerhöhung die Differenz zwischen dicken und dünnen Stellen die gleiche ist wie bei Glühtemperatur, bei welcher die erhöhte Konvektion wesentlich zum Ausgleich der Temperaturdifferenzen beiträgt. Diesbezügliche qualitative Messungen des Verfassers mit Thermosonden zeigen, daß die genannten Temperaturdifferenzen bei niederer Gesamttemperatur ganz wesentlich größer werden.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle in der bolometrischen Methode liegt in der gegenseitigen Beeinflussung der sich teilweise überdeckenden Bolometerstreifen. Hierdurch wird ein erheblicher Teil des Bolometers durch direkte Strahlung nicht erwärmt, während die elektrische Heizung alle Teile gleichmäßig erwärmt. Außerdem beeinflussen sich aber die übereinanderliegenden Teile durch Konvektion und Wärmeleitung sowie durch Strahlung. Verfasser führte Messungen mit einer Anordnung aus, bei welcher der Abstand der beiden Bolometer zueinander verändert werden konnte. Waren zwei Streifen etwa 0,5 mm voneinander entfernt, so wurde der Strahlungswert zu 6—7 Proz. zu niedrig gemessen, während eine Vergrößerung des Abstandes auf 2 mm diese Differenz auf 0,5 Proz. herunterdrückte. Wie weit diese Fehlerquelle, deren Möglichkeit erwiesen ist, auf die bolometrischen Messungen einwirkt, ist nur an den Bolometern selbst zu untersuchen, mit denen die Messung ausgeführt wurde.

Ein dritter Einwand des Verfassers gegen die bolometrische Me-

1) F. Kurlbaum, Verh. d. D. phys. Ges. **14**, 576 u. 792, 1912.

thode betrifft die von Kurlbaum und Valentiner angewendete Methode des „ersten Ausschlags", d. h. die Widerstandsänderung wird durch den ersten Ausschlag des Brückengalvanometers beurteilt, und damit vorausgesetzt, daß die Widerstandsänderung bei Bestrahlung und bei Stromheizung gleich schnell erfolgt. Wie gezeigt werden kann, erfolgt aber die Widerstandsänderung bei Stromheizung schneller als bei Strahlungsheizung, abgesehen von der Unsicherheit, welche dadurch eintritt, daß die Einschaltung des Stromes plötzlich, die Öffnung der Klappe zur Zulassung der Strahlung aber zweifellos langsamer erfolgt. Die folgende Figur zeigt das Resultat dieser Messungen.

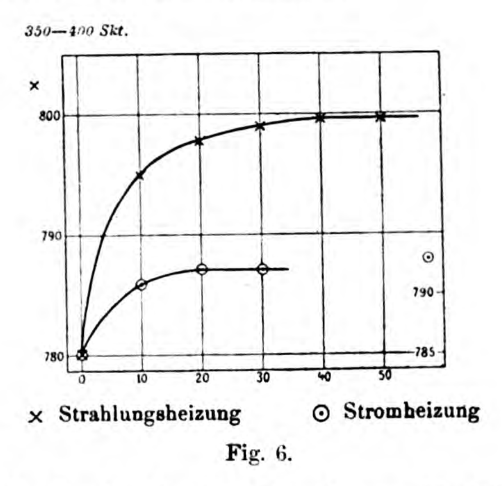


Fig. 6.

Es wurde darauf folgender Versuch gemacht: Mit einem einwandfreien Bolometer wurde die Strahlung absolut gemessen, wenn einmal der erste Ausschlag des Galvanometers als Maß der Widerstandsänderung genommen, im anderen Fall auf konstanten Ausschlag nach Erreichung des Wärmegleichgewichts eingestellt wurde. Das Bolometer wurde also jedesmal so stark geheizt, daß die genannten Ausschläge bei Bestrahlung und Heizung einander gleich waren. Es ergab sich mit der ersten Methode jedesmal eine kleinere zur Kompensation erforderliche Stromstärke, und demnach bei der Methode des ersten Ausschlags eine zu kleine Strahlungsgröße. Die Größe dieser Fehlerquelle hängt natürlich ab von der Schwingungsdauer des Galvanometers und der Trägheit des Bolometers, sie kann aber um mehrere Prozent zu kleine Werte ergeben [1]).

1) Vielleicht deutet auf das Vorhandensein dieser Fehlerquelle die

§ 3. Die Thermosäulenmethode.

Statt indirekt aus der Widerstandsänderung eines Metallstreifens auf seine Temperaturerhöhung zu schließen, kann man die Temperaturerhöhung direkt thermoelektrisch messen. Ångström[1]) hat diese Methode angegeben und dadurch verwirklicht, daß er an dem zu bestrahlenden Streifen ein Thermoelement anlegt. Um zu vermeiden, daß man durch das Thermoelement den Streifen an einer Stelle dicker macht und um die mittlere Temperaturerhöhung über den ganzen Streifen zu messen, verwendet man nach Paschens Vorschlag weit besser eine vom Streifen durch eine sehr dünne Luftschicht getrennte Thermosäule, deren Lötstellen gleichmäßig über den ganzen Streifen verteilt sind. Der Streifen wird zunächst auf der einen Seite durch Strahlung geheizt, und die von ihm nach der entgegengesetzten Seite fortgehende Wärme (Strahlung, Leitung und vor allem Konvektion) wird durch ein mit der Thermosäule direkt verbundenes Galvanometer gemessen. Dann wird ihm, während der erste schwarze Strahler gegen einen zweiten niederer Temperatur vertauscht ist, soviel elektrische Energie zugeführt, daß die jetzt von ihm weggehende Wärme gleich ist der bei Bestrahlung mit dem ersten Strahler. Demnach liegt ein wesentlicher Vorteil dieser Methode darin, daß auch ungleich dicke Streifen keine Fehlerquellen enthalten, wie auch durch direkte Messung einer Normalstrahlung mit möglichst gleichförmigen und mit absichtlich ungleichförmig gemachten Streifen bewiesen ist.

Gegen die Messungen des Verf. mit dieser Methode wurde von Valentiner[2]) eingewendet, daß bei Vermeidung einer Klappe zur Strahlungszulassung und dem Abwarten des Wärmegleichgewichts, welches nach $^1/_2$—1 Minute eintrat, die Umgebung der Thermosäule sich erwärmen kann, und so zu große Strahlungswerte erhalten würden. Durch mannigfache Variation der Versuchsmethoden, z. B. auch durch Anwendung einer Klappe nach Valentiners Angaben, ließ sich aber kein solcher Fehler nachweisen. Es war vielmehr durch Verwendung dicker metallischer Diaphragmen und Fernhalten aller schlechten Wärmeleiter aus dem Strahlengang gelungen, auch bei dauernder Bestrahlung vollkommen konstante Temperatur der Thermosäule zu erreichen. Auch

---

Differenz der Resultate von Kurlbaum und von Valentiner hin, denn ersterer maß mit 6″, letzterer mit 12″ Schwingungsdauer, und ihre Resultate differieren um ∾ 2 Proz.

1) K. Ångström, Act. Reg. Soc. Upsala 1893, Juni.

2) S. Valentiner, Ann. d. Phys. **39**, 489, 1912.

die vollkommene Gleichheit der Thermosäulengalvanometer-Einstellungskurven bei Strahlungs- und Stromheizung zeigt, daß in beiden Fällen gleiche Verhältnisse der äußeren Wärmeabgabe vorlagen. Die Temperaturerhöhung des Streifens wurde bei 100°-Bestrahlung zu etwa 0,003° gefunden, eine durchaus zu vernachlässigende Größe. Auch bei Variation der Strahlungsintensität von 1 : 40 konnte kein Effekt gefunden werden, welcher auf eine solche Fehlerquelle hinwies. — Der Ausschlag des Thermosäulengalvanometers erwies sich als streng proportional der dem Streifen zugeführten elektrischen Energie und — bei Bestrahlung mit konstanter Intensität — der Breite des die Empfängerfläche definierenden Spaltes. Allerdings ist zu beachten, daß die abschirmenden Spaltbacken nicht zu nahe am Streifen liegen, wodurch sie Wärme von ihm ableiten können[1]). Eine Schwierigkeit bei dieser Anordnung liegt in der Frage, ob der Streifen auch in der Längsrichtung abgeblendet werden darf. Es erwies sich als notwendig, den Streifen in seiner ganzen Länge von der einen bis zur anderen Auflagefläche zu bestrahlen.

Coblentz[2]) glaubte hierin einen Punkt zu sehen, welcher die Angaben der absoluten Thermosäule fälschte und änderte deshalb die im übrigen in allen Teilen unverändert übernommene Methode dahin ab, daß er einige Millimeter von den Auflageflächen entfernt die Potentialdrähte zum Streifen hinführte und nur die zwischen ihnen liegende Fläche in Rechnung zog. Das veranlaßte den Verfasser, auch über diesen Punkt neue Kontrollversuche zu machen, welche auch die Coblentzschen Bedenken erledigten: Die Coblentzsche Anordnung (Potentialdrähte einige Millimeter von den Enden entfernt) und die des Verfassers (Potentialdrähte am Ende des Streifens) geben exakt die gleichen Werte. Auch Messungen mit 27 mm langem und 8 mm langem Streifen ergeben Strahlungswerte für eine konstante Quelle, welche sich exakt wie die bestrahlten Flächen verhalten. Es darf also behauptet werden, daß gegen die absolute Thermosäulenmethode noch kein Einwand erhoben worden ist, der einen Zweifel an den mit ihr erhaltenen Resultaten rechtfertigt.

§ 4. Vergleich der bolometrischen Methode mit der Thermosäulenmethode.

Zur Prüfung der oben gemachten Einwände gegen die Bolometermethode und zum Vergleich einer einwandfreien Bolometermethode mit

1) Ein in den ersten σ-Bestimmungen von Coblentz offenbar auftretender Fehler.

2) W. W. Coblentz, Phys. Ztschr. **15**, 762, 1914.

der Thermosäulenmethode wurden beide derart kombiniert, daß als Streifen der letzteren Methode ein Platinbolometer verwendet wurde, dessen Temperaturänderung sowohl in einer Wheatstone-Brücke durch die Widerstandsänderung als auch mit einer Thermosäule thermoelektrisch gemessen werden konnte. Eine konstante Strahlungsquelle wurde so nacheinander nach beiden Methoden absolut gemessen. Einige der Resultate sind im folgenden zusammengestellt:

ungleich dicker Bolometerstreifen; absolute Werte der Strahlung

bei Bolometermethode . . $S = 4,179$ } Diff. 2,3 Proz.
bei Thermosäulenmethode . $S = 4,275$ }

gleichmäßiger Bolometerstreifen; absolute Werte der Strahlung

bei Bolometermethode . . $S = 8,073$ } Diff. 0 Proz.
bei Thermosäulenmethode . $S = 8,072$ }

Während also bei gleichförmigen Streifen die beiden Methoden — Bolometer- und Thermosäulenmethode — die gleichen Absolutwerte ergeben, mißt bei ungleichförmigen Streifen die Bolometermethode zu kleine Strahlungsgrößen. Damit ist der Paschensche Einwand auch experimentell nachgewiesen.

§ 5. Thermometrisch-thermoelektrische Methoden.

Bei diesen kürzer zu besprechenden Methoden — denn sie sind vorerst weniger für absolute Präzisionsmessungen geeignet als die soeben besprochenen — dienen als Empfänger ebenfalls schwarze Körper, deren Temperaturerhöhung — bedingt durch die einfallende Strahlung — thermoelektrisch oder thermometrisch bestimmt wird. Zu letzterem Zwecke sind die Empfänger direkt in die Flüssigkeitsreservoire der Thermometer eingebaut. Die absolute Eichung dieser „Hohlkörperempfänger" erfolgt durch elektrische Heizung einer Spule, welche entweder um denselben herumgewickelt oder in ihm angebracht wird. Für jede Heizung wird dann die Temperaturerhöhung bzw. der thermometrische Gang bestimmt, und so der Wert interpoliert, welcher das Verhalten des Empfängers bei Bestrahlung wiedergibt. Zahlreiche Versuche mit solchen Methoden sind ausgeführt; allein die Keenesche[1]) Bearbeitung kann aber Anspruch auf besondere Beachtung machen. Denn er hat sehr genau untersucht, in welcher Weise die elektrisch zu heizende Eichungsspule angebracht werden muß, um die gleiche Art der Erwärmung des Empfängers wie bei Strahlungsheizung zu gewährleisten. Alle Anordnungen, in welchen der Empfänger durch äußere Spulen

1) Keene, Proc. Roy. Soc. A. 88, 49, 1913.

geheizt wird, sind bedenklich, wenn nicht fehlerhaft. Das gilt im besonderen dann, wenn der Heizdraht von der Thermometerflüssigkeit umspült ist, oder allgemein dann, wenn die Gelegenheit der Wärmeableitung nach außen besonders günstig ist. Dann werden zu hohe Stromstärken zur Kompensation einer Strahlungserwärmung erforderlich und demgemäß zu hohe Werte für die zu messende Strahlung erhalten. In Übereinstimmung mit dieser Überlegung sind auch mit allen derartigen Methoden weitaus zu hohe Werte erhalten worden. Keene, der, wie schon erwähnt, die zweifelhafte Heizungsart nicht anwendet, hat auch eine zweite Verbesserung dadurch erreicht, daß er zwei gleiche Thermometerempfänger gleichzeitig beobachtet, deren einer die durch Strahlung oder Strom zugeführte Energie und deren anderer die Korrektion wegen eines allgemeinen Ganges — etwa durch Temperaturänderung der Zimmerluft — direkt zu messen gestattet. Auch Puccianti[1]) hat eine Methode angegeben, die sich bei weiterer Vervollkommnung vielleicht zu einer Präzisionsmethode ausbilden läßt; er wickelt nämlich parallel zum Heizdraht einen, die Temperaturerhöhung durch seine Widerstandsänderung messenden Eisendraht. Er bekommt so wenigstens ein Maß für die mittlere Erwärmung, während z. B. Féry nur die Temperatur eines Punktes seines Empfängers bestimmt. Die von Féry bzw. Féry und Drecq vertretene Anschauung, daß ebene geschwärzte Flächen ein Reflexionsvermögen von 18 Proz. haben sollen, steht ganz isoliert in der Literatur. Ihre Behauptung stützt sich auf qualitative Beobachtungen, bei denen die veränderte Wärmeleitung und Konvektion der von ihnen verglichenen glatten und gefalteten Bleche wohl kaum berücksichtigt wurde. Eine sehr komplizierte Methode von Bauer und Moulin bedarf in vielen Punkten der Nachprüfung. Wesentlich dürfte die Fehlerquelle sein, die darin liegt, daß sie annehmen, ein sehr dünnes Platinblech (höchst ungleichmäßig nach ihren eigenen Photographien) hätte bei Glühen in Luft und Vakuum die gleiche Temperaturverteilung; das ist aber infolge der im Vakuum wegfallenden Konvektion keineswegs der Fall.

§. 6. Die Abkühlungs-Kompensationsmethode.

Eine gänzlich andere Präzisionsmethode haben Shakespeare und nach ihm, mit einigen wesentlichen Verbesserungen, Westphal ausgearbeitet. Einem schwarzen Strahler wird, während er rings von einem zweiten schwarzen Körper, der auf konstanter Temperatur ge-

1) Nuov. Cim. (6) 4, 31 u. 322, 1912.

halten ist, umgeben ist, eine gemessene elektrische Energie zugeführt; die von ihm angenommene Temperatur wird bestimmt. Der dann erreichte Gleichgewichtszustand ist dadurch gekennzeichnet, daß die dem Strahler zugeführte elektrische Energie gleich ist der durch Strahlung, Leitung und Konvektion von ihm weggehenden Wärme. Um den Betrag elektrischer Energie zu erhalten, welcher nur dem durch Strahlung weggehenden Anteil entspricht, wird ein zweiter vollkommen gleicher Strahler, aber mit spiegelnder statt schwarzer Oberfläche, elektrisch auf dieselbe Temperatur erhitzt. Unter der Annahme, daß die Wärmeverluste durch Konvektion und Wärmeleitung bei beiden Körpern gleich groß sind, ergibt sich aus der Differenz der in beiden Fällen aufgewendeten elektrischen Leistung, der Temperatur der beiden Körper und dem Emissionsvermögen der schwarzen und blanken Oberfläche die Strahlungsgröße in absolutem Maße. Shakespeare arbeitet bei Atmosphärendruck, Westphal prinzipiell besser bei einem Druck von etwa 1 mm. Bei ihm fallen deshalb die Konvektionsverluste wesentlich fort, so daß der Strahlungsanteil in der gesamten weggeführten Energie wesentlich größer ist als bei Shakespeare.

Aber auch Westphals Methode dürfte noch nachzuprüfende Punkte enthalten. Es ist noch nicht untersucht, ob die von einer blanken und einer geschwärzten, also rauhen Fläche bei einem Druck von 1 mm fortgeleitete Wärme bei gleicher innerer Temperatur des Strahlers die gleiche ist, wobei auch gesagt sein soll, daß ja auch die äußere Temperatur der Schwärzungsschicht, welche als Strahlertemperatur bekannt sein soll, nicht die des inneren Metallmantels zu sein braucht. Knudsens Versuche und die Messungen des Verfassers über die Anwendbarkeit verschiedener Schwärzungsmittel lassen hier eine vorher unbekannte Fehlerquelle erwarten. Des weiteren bestimmt Westphal das Emissionsvermögen seiner schwarzen Schicht bei Atmosphärendruck, während es einwandfrei nur bei dem Druck zu bestimmen ist, bei welchem der Strahlungsverlust gemessen wird. Auch hier kann durch veränderte Wärmeleitungs- und Konvektionsverluste (letztere treten ja bei seiner Emissionvermögensmessung hinzu, während sie bei der Strahlungsmessung vermieden sind) bei den verschiedenen Drucken ein modifiziertes „scheinbares“ Emissionsvermögen bestimmt werden. Schließlich ist es wohl kaum ohne Kontrollversuche gestattet, Kurlbaums Versuche über die Temperaturdifferenz in Schwärzungsschichten bei Atmosphärendruck auf die gänzlich veränderten Wärmeleitungsverhältnisse im Vakuum zu übertragen. — Es bedarf hier also noch zahlreicher, wohl recht schwieriger Kontrollversuche, bis von dieser sehr übersicht-

lichen und exakten Methode ausschlaggebende Resultate erwartet werden können.

III. Kapitel.

§ 7. Die Resultate.

Auf Grund der in den vorangehenden Kapiteln gegebenen kritischen Übersicht über die Methoden zur absoluten Messung der Gesamtstrahlung schwarzer Körper und zur Ermittelung der Größe der Stefanschen Konstanten sind bis jetzt nur die Messungen mit der absoluten Thermosäule als einwandfrei anzusehen. Die vom Verfasser vor längerer Zeit ausgeführten absoluten Messungen hatten bei Strahlertemperaturen von 0° C und 100° C die Stefan-Boltzmannsche Konstante zu $5{,}9 \times 10^{-12}$ watt cm^{-2} $grad^{-4}$ ergeben. Mit wesentlich verbesserter Versuchsanordnung und unter eingehender Prüfung aller der, von andern als zweifelhaft angegebenen Punkte, und unter Berücksichtigung der Korrektionen durch Reflexions- und Absorptionsverluste wurden neue absolute Messungen im Temperaturintervall von 80° bis 450° C ausgeführt. Die mit drei gänzlich verschiedenen Anordnungen erhaltenen Resultate führten zu einem Mittelwert

$$\sigma = 5{,}85 \times 10^{-12} \text{ watt cm}^{-2} \text{ grad}^{-4}.$$

Die Einzelbestimmungen, 53 voneinander unabhängige absolute Messungen, schwanken zwischen 5,77 und 5,93, und zeigen keinen Gang mit der Temperatur.

Coblentz, der, wie schon erwähnt, mit der gleichen Methode kürzlich einige absolute Messungen der 1000°-Strahlung ausführte, erhält Werte, welche zwischen 5,7 und $5{,}8 \times 10^{-12}$ liegen, während die Werte des Verfassers etwa 1—2 Proz. größer sind. Immerhin dürfte bei der Schwierigkeit dieser Messungen diese Übereinstimmung schon bemerkenswert sein.

Wesentlich kleinere Werte für die σ-Konstante geben die bolometrischen Messungen Kurlbaums ($5{,}45 \times 10^{-12}$) und Valentiners ($5{,}58 \times 10^{-12}$). Auch Westphals Wert liegt in diesem Gebiet (etwa $5{,}55 \times 10^{-12}$), während Shakespeare $5{,}67 \times 10^{-12}$ angibt. Bedeutend höher als alle diese Werte sind die mit den in § 6 behandelten Methoden gewonnenen. Sie schwanken zwischen 6,0 und $6{,}6 \times 10^{-12}$. Nur Keene erhält $5{,}89 \times 10^{-12}$, in guter Übereinstimmung mit den Resultaten der absoluten Thermosäulenmethode.

Nach dem heutigen Stande der Forschung ist daher die Strahlungskonstante des Stefanschen Gesetzes zu rund $5{,}8 \times 10^{-12}$ watt cm^{-2} $grad^{-4}$ anzunehmen, mit einem möglichen Fehler von 1—1 ½ Proz.

Eine größere Genauigkeit ist mit den bis jetzt verwendeten experimentellen Hilfsmitteln nicht erreichbar.

IV. Kapitel.

§ 8. Folgerungen quantitativer Art.

Bekanntlich stehen die Strahlungskonstanten nach Planck mit anderen wichtigen physikalischen Größen in einfachen zahlenmäßigen Beziehungen. Bezeichnet man mit $a = \frac{4\sigma}{c}$ die Stefansche Konstante, mit c_2 die in Plancks Gesetz auftretende Strahlungskonstante, und mit k und h die Konstanten der Entropie und Energie (a und c sind bekannt), so gibt Planck folgende Beziehungen:

$$h = \frac{a c_2^4}{48 \pi \alpha c}\,;\; k = \frac{a c_2^3}{48 \pi \alpha}.$$

Das Verhältnis der Molekülmasse zur Molmasse ω ist gleich $\frac{k}{R}$ (R Gaskonstante).

Die Loschmidtsche Zahl also

$$N = \frac{76 \times 13{,}6 \times 981}{R \times 273 \cdot \omega} \times 22400,$$

die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls bei $T = 1^0$ abs.

$$l = \frac{3}{2} k$$

und das elektrische Elementarquantum in statischen Einheiten

$$e = \omega \cdot 9658 \times 3 \times 10^{10}.$$

Da die Messungen, welche die Reichsanstalt zur Ermittlung von c_2 anstellt, wegen der noch ungeklärten Frage nach der Quarz- und Fluoritdispersion noch nicht als abgeschlossen zu betrachten sind, andererseits ein Fehler in diesen Konstanten drei- und vierfach in die obengenannten Formeln eingeht, wird man besser die Konstante aus zwei andern, mit größerer Sicherheit bestimmten, berechnen. Neben der Größe σ des Gesamtstrahlungsgesetzes kommt da nur das elektrische Elementarquantum in Betracht, dessen Wert wohl auf 1 Proz. sicher angenommen werden kann.

Wir setzen $\sigma = 5{,}85 \times 10^{-12}$ watt cm^{-2} watt grad^{-2}
und $e = 4{,}78 \times 10^{-20}$ elstat. Einh.

und berechnen hieraus:

Die Konstante der Entropiegleichung $k = 1{,}371 \times 10^{-16}$,
also $l = {}^3/_2 k = 2{,}06 \times 10^{-16}$.

Das elementare Wirkungsquantum $h = 6{,}495 \times 10^{-27}$.
Die Konstante des Planckschen Gesetzes $c_2 = 1{,}422$.
Das Massenverhältnis $\omega = 1{,}65 \times 10^{-24}$.
Die Loschmidtsche Zahl $N = 61{,}3 \times 10^{22}$.

Die Messungen Warburgs und Müllers über c_2 führen zu Werten zwischen 1,425 und 1,430, die h-Bestimmungen aus Photoeffekt und Röntgenstrahlenerregung nach Einsteins Gesetz sowie die spektroskopischen Messungen in Sommerfelds Atomtheorie zu Werten um $6{,}5 \times 10^{-27}$ und die direkten Bestimmungen der Loschmidtschen Zahl zu Werten zwischen 59 und 61×10^{22}. Man kann also, wenn man die experimentellen Schwierigkeiten aller dieser Messungen gebührend berücksichtigt, von einer ganz überraschend großen Übereinstimmung sprechen. Es ist jedoch zweifellos möglich, durch weitere Präzisionsmessungen die Genauigkeit der einzelnen physikalischen Konstanten so weit zu vergrößern, daß man aus ihnen bindende Schlüsse über die exakte Gültigkeit der der Planckschen Theorie zugrunde liegenden Anschauungen ziehen kann. Und das ist eine Aufgabe, die für die nächste Zeit von Wichtigkeit sein wird.

V. Kapitel.

Anhang: **Die Hefnerlampenstrahlung in abs. Maße.**

Die absoluten Messungen der Gesamtstrahlung der Hefnerlampe sind nur mit der absoluten Thermosäule ausgeführt, und zwar von Ångström mit einer Anordnung, bei welcher die Temperaturerhöhung des Streifens nur durch eine Lötstelle gemessen wurde, vom Verfasser mit seiner absoluten Thermosäule und später von Coblentz mit der gleichen Methode. Coblentz hat für die Begrenzung der Strahlung die vom Verfasser angegebene Anordnung übernommen: in 10 cm Abstand von der Lampe steht ein Metalldiaphragma, dessen Ausschnitt 14×50 mm^2 ist, so justiert, daß seine Mitte exakt auf der Verbindungslinie von Flammenmitte und Thermosäulenmitte liegt. Ångström mißt bei seiner Anordnung die gesamte Strahlung der erwärmten Luft mit. Die Messungen des Verfassers über die Gesamtstrahlung der Hefnerlampe ergaben, daß sie wesentlich leichter reproduzierbar ist als nur die Lichtstrahlung bei photometrischen Messungen. Man kann auch bei verschiedenen Lampen, wenn nur reines Amylazetat gebrannt wird, eine Reproduzierbarkeit von 1—2 Proz. annehmen. Die Strahlung der Hefnerlampe bei der angegebenen Definition der Flamme ergibt sich zu

$$2{,}25 - 2{,}30 \times 10^{-5} \text{ grcal cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}.$$

Dieser Wert ist in weiten Grenzen auch von der Feuchtigkeit und Temperatur der Zimmerluft unabhängig. Er steht ferner im Einklang mit Ångströms und Coblentzs Messungen.

Ein Teil der Versuche wurde mit Mitteln ausgeführt, welche mir das Kuratorium der Jagorstiftung in Berlin zur Verfügung stellte.

Göttingen (z. Z. im Feld) 1917.

(Eingegangen 22. August 1917.)

Beiträge zur Messung der Radiumemanation in der Atmosphäre [1].

Von **Josef Olujić.**

Einleitung.

Die Frage nach der Verteilung der Radiumemanation (RaEm) in der Atmosphäre ist noch nicht entschieden. Notwendig wären viele Messungen an verschiedenen Orten. Bis jetzt sind solche ausgeführt worden in Montreal, Chicago, auf der Insel Luzon (Manila und auf dem M. Pauai) und in Cambridge (England). In dem ganzen großen Gebiet des europäischen und asiatischen Festlandes sind bis jetzt nirgendwo Messungen dieser Art ausgeführt worden. Wir müssen uns daher fragen, werden solche Messungen auf dem Festlande, an einem Orte, welcher vom Meere und größeren Gewässern weit entfernt ist und in der Nähe der Alpen sich befindet, neue und von den bisherigen abweichende Resultate liefern.

Daß bis jetzt nur eine geringe Anzahl Messungen gemacht wurde, rührt von der Umständlichkeit der angewandten Methoden her.

Zweck dieser Arbeit ist deswegen nicht nur Beschaffung von Material, sondern noch mehr die Ausarbeitung einer leicht und auch außerhalb des Laboratoriums anwendbaren Methode.

Die in einem Kubikzentimeter enthaltene RaEmmenge kann gemessen werden entweder indem man die mit der RaEm im Gleichgewichte stehenden Zerfallsprodukte auffängt, oder indem man die RaEm selbst sammelt. Eve (12) hat zuerst zur Bestimmung der RaEm-Menge in der Atmosphäre die in einigen Zylindern von bekannten Volumina enthaltenen Zerfallsprodukte der RaEm an einem negativ geladenen

---

1) Auszug aus der Freiburger (i. d. Schweiz) Dissertation.

Draht aufgefangen. Salpeter (30), Kohlrausch (21) und Schrödinger (34) haben gefunden, daß die Richtigkeit der Methode der Zerfallsprodukte von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Um zu entscheiden, ob noch andere Faktoren dabei im Spiele sind, ist die Kenntnis der RaEm-Menge in der Atmosphäre zu einer bestimmten Zeit notwendig. Erst dann wird die Methode von Kohlrausch und Schrödinger vielleicht die von uns angewandte ersetzen können. Deswegen werden wir uns mit der direkten Bestimmung der RaEmmenge in der Atmosphäre beschäftigen.

Weil die RaEmmenge der Atmosphäre sehr gering ist, so suchen die übrigen Verfahren die in einem großen Volumen enthaltene RaEm auf ein kleines Volumen zu verdichten. RaEm läßt sich, wie andere Gase, anreichern a) durch Absorption in Flüssigkeiten, b) durch Adsorption in Kohle und c) durch Kondensation infolge von Temperaturerniedrigung. Im folgenden werden wir jede dieser Methoden besprechen.

Die Absorption der RaEm durch Flüssigkeiten.

Die Absorptionsmethode beruht auf der Erscheinung, daß die RaEm bei niederer Temperatur in Flüssigkeiten reichlicher gelöst wird als bei höherer. Curie und Debierne (9) haben zuerst gefunden, daß die RaEm im Wasser absorbiert wird. Bezeichnen wir nun mit α das Konzentrationsverhältnis der RaEm in gleichem Volumen Wasser und Luft (die Löslichkeit), so gilt die Gleichung

$$\alpha = \frac{E_W \times v_L}{E_L \times v_W},$$

wo v_W das Volumen des Wassers, v_L das Volumen der Luft, E_W die Em(anations)menge im Wasser, E_L die Em-Menge in der Luft ist. Rausch v. Traubenberg (26) hat zuerst gezeigt, daß die RaEm, gleich allen anderen Gasen, das Henry sche Gesetz befolgt, wonach die Löslichkeit der Emanation proportional dem Druck ist. Derselbe Autor hat weiter gefunden, daß die RaEm in verschiedenen Kohlenwasserstoffen sich in relativ bedeutender Menge löst. Hofmann (19), Mache und Rimmer (22) waren die ersten, welche die Verwertung dieser Beobachtung zur Bestimmung der RaEm in der Atmosphäre vorgeschlagen haben.

Für eine solche Bestimmung können wir z. B. ein gewisses Volumen von Toluol V_T mit RaEmhaltiger Luft durchschütteln. Die Flüssigkeit wird vorher mit fester Kohlensäure und Äther auf die Temperatur —79° C abgekühlt. Durch fortgesetztes Schütteln mit stets neuen Luftmengen reichert sich die Flüssigkeit mit RaEm bis zum

Sättigungszustand an. So wird die Konzentration der RaEm in Toluol $\alpha_1 c V_T$, wenn α_1 den Absorptionskoeffizienten des Toluols für RaEm bei —79° C, und c die Konzentration der RaEm in 1 Liter Luft bezeichnet. Wir verbinden dann das Flüssigkeitsgefäß mit einem geschlossenen Ionisationsraume vom Volumen V_I. Durch Erwärmen können wir einen Teil der RaEm austreiben. Gleichzeitig lassen wir Luft durch den Ionisationsraum und die Flüssigkeit zirkulieren. Dadurch wird weiter RaEm aus dem Toluol frei, bis wieder das Gleichgewicht der Verteilung der RaEm im Ionisationsraume und in der Flüssigkeit hergestellt ist. Dann gilt auch die Gleichung

$$\text{Emanation} = E = \alpha_1 c V_T = \alpha_2 c' V_T + c' V_I ,$$

wenn c' die Konzentration der RaEm in 1 Liter des Ionisationsraumes, α_1 den Absorptionskoeffizienten der Flüssigkeit für RaEm bei der niederen, α_2 bei der höheren Temperatur bedeutet. Es handelt sich nun für uns darum, c' d. h. die Konzentration der RaEm in einem Liter Luft zu bestimmen. Die Bestimmung von c' geschieht mit dem Elektrometer. Hiernach läßt sich aus der Gleichung

$$c = \frac{\alpha_2 c' V_T + c' V_I}{\alpha_1 V_T},$$

die Konzentration der RaEm in 1 Liter Luft berechnen.

Im folgenden wollen wir zeigen, daß die Toluol-Methode für ähnliche Verhältnisse, wie die unsrigen, nur dann sichere Resultate liefern kann, wenn sie abgeändert wird.

1 Liter Toluol kann nach Hofmann, auf —79° C abgekühlt, soviel RaEm aufnehmen als in 67 Liter Luft enthalten ist. Von der absorbierten Em können wir in den Ionisationsraum sowohl bei Zimmer- als auch bei der Siedetemperatur des Toluols nur einen geringen Teil überführen. Die Überführung bei Zimmertemperatur erweist sich sehr ungünstig, weil $(\alpha)_{18^\circ} = 13$ ist. Aus der Gleichung

$$E = \alpha_1 c = \alpha_2 c' + c' \quad \text{oder}$$
$$E = 67 c = 13 c' + c'$$

(wenn sowohl Ionisationsraum, wie bei uns, als auch Toluol das Volumen von je 1 Liter haben) erhalten wir $c' = 4{,}8 c$, d. h. die in dem Meßgefäß enthaltene Luft enthält unter diesen Umständen nur 4,8 mal soviel Emanation als in dem gleichen Volumen atmosphärischer Luft enthalten ist, dagegen ist wenigstens mit unserem Elektrometer (s. S. 180) erst $c' = 50 c$ möglich zu messen.

Beim Erhitzen auf Siedetemperatur haben wir kaum günstigere Verhältnisse zu erwarten. Die Formel für die Löslichkeit der RaEm

$$\alpha = A + B e^{-\nu \vartheta}$$

(wo A, B und ν Konstanten sind) für Wasser, wie sie von Meyer (23) aus Messungen von Rausch v. Traubenberg, Mache, Hofmann, Ramstedt, Boyle und Kofler entwickelt worden ist, erweist sich aus den Beobachtungen von Ramstedt, Hofmann auch für das Toluol gültig. Nur müssen wir dabei beachten, daß ϑ, d. h. die Temperatur in korrespondierenden Zentigraden der flüssigen Phase ausgedrückt werden soll. (Das Temperaturintervall Schmelzpunkt—Siedepunkt beim Wasser ist in 100 Teile geteilt; entsprechend wird das Intervall Schmelzpunkt—Siedepunkt beim Toluol in 100 Teile geteilt. Ein solcher Teil heißt korrespondierender Zentigrad.) $A + B$ bedeutet dann die Löslichkeit beim Schmelzpunkte. Für das Toluol ist die obere Gleichung nach der Berechnung von Meyer

$$\alpha = 2 + 125 \times e^{-0{,}045\,\vartheta}$$

(Schmelzpunkt bei $-92{,}4^0$ C, Siedepunkt $+110{,}7^0$ C). Es berechnet sich also die Löslichkeit der RaEm im Toluol beim Siedepunkte ($\vartheta = 100$) zu

$$\alpha = 2 + 125 \times e^{-4{,}5} = 3{,}4.$$

Deswegen ist $c' = 15{,}2\,c$ aus 1 Liter Toluol, nämlich

$$E = 67\,c = 3{,}4\,c' + c'$$

und aus 20 Liter Toluol $c' =$ nur $19{,}4\,c$, nämlich

$$E = 67 \,.\, c \,.\times 20 = 3{,}4\,c' \times 20 + c'.$$

Auch diese Größen liegen unterhalb unseres Meßbereiches.

Die besprochene Methode liefert also bei gewöhnlichem Drucke für unsere Verhältnisse keine genau meßbaren Emmengen. Weil aber die RaEm in Lösung dem Gesetze von Henry folgt, so könnten wir unter erhöhtem Druck eine größere Emmenge absorbieren. Dann wird aber auch beim Erhitzen auf die Siedetemperatur entsprechend der höheren Konzentration in der Lösung mehr RaEm in den Ionisationsraum entweichen. Auf diese Weise könnten wir wohl meßbare RaEm-Mengen in das Meßgefäß überführen.

Denken wir uns ein druckfestes Gefäß, bestehend aus zwei Teilen; der obere Teil, der 13 Liter fassen möge, sei durch einen Hals mit dem unteren Teil von einem Rauminhalte von 1 Liter verbunden und könne durch einen Hahn hiervon abgeschlossen werden. Den kleineren Raum füllen wir mit Toluol, den oberen Raum mit Luft unter erhöhtem Drucke, z. B. 40 Atmosphären. In einem Raume von 13 Liter bei einem Drucke von 40 Atmosphären befindet sich die RaEm von 520 Liter Luft des normalen Druckes. Die Luft wird unter dem Toluol so lange

durchschüttelt, bis sich soviel von der RaEm gelöst hat, als dem Drucke der RaEm in dem System entspricht. Die Luft wird erneuert, bei geschlossenem Hahn, bis der Sättigungszustand im Toluol erreicht ist. Das wird nach 5maligem Schütteln der Fall sein. Wir haben nämlich nach dem ersten Schütteln

$$E = 40 . 13 . c = \alpha_1 c' + 13 c' \text{ oder,}$$

$$\text{da } \alpha_1 = 13, \quad c' = 20 \times c.$$

Es ist also die RaEm-Menge die nach dem ersten Schütteln im Toluol gelöst wird, gleich derjenigen, die in 13×20 Liter atmosphärischer Luft enthalten ist. Diese Menge würde hinreichen, die Hälfte des Toluols für die Konzentration c in 1 Liter Luft zu sättigen. Um auch die andere Hälfte des Toluols zu sättigen, erneuern wir die Luft (unter dem geschlossenem Hahn über Toluol) und schütteln von neuem. Es verteilt sich jetzt die vorhandene Emanation wieder nach der Gleichung

$$13 . 40 . c + 260 c = 13 c'' + 13 c'',$$

d. h. in 1 Liter Toluol ist jetzt die in $\frac{13 \times 520 + 13 \times \frac{520}{2}}{26} = \frac{520}{2} + \frac{520}{2^2} = 390$ Liter Luft von Atmosphärendruck enthaltene Em gelöst.

Nach der dritten Erneuerung ist Em von $\frac{520}{2} + \frac{520}{2^2} + \frac{520}{2^3}$ Liter im Toluol gelöst. Wir ersehen daraus, daß nach 6maligem Schütteln die ganze Toluolmenge als praktisch gesättigt (für die Konzentration c) angesehen werden kann. Das 13-litrige Gefäß (bei geschlossenem Hahn) wird zuletzt durch das einlitrige Ionisationsgefäß ersetzt. Beim Durchquirlen bei Zimmertemperatur aus $520 c = 13 c' + c'$ bekommen wir $c' = 37 c$; beim Erhitzen bis auf die Siedetemperatur, wo $\alpha = 3{,}4$ ist, haben wir $c' = 118 c$. Diese Konzentration läßt sich nun messen. Diese Berechnungen gelten unter der Annahme, daß das Henrysche Gesetz bis zu Drucken von 40 Atmosphären gültig sei.

Bedenken wir, daß jedes Füllen und Schütteln ungefähr eine halbe Stunde dauert, so würde die Arbeit 3 Stunden erfordern. Infolge der Schwierigkeiten der Anschaffung des nötigen Materials während des Krieges haben wir diese Methode experimentell nicht verfolgt. Dies war nun auch nicht unser Hauptziel, weil eine so umständliche Methode nur im Laboratorium sich verwenden ließe. Der Vorzug dieser Methode bestände darin, daß mit ihr die Untersuchung 3mal weniger Zeit beanspruchen würde als bei der weiter unten zu besprechenden Adsorptionsmethode.

Die Adsorption der Radiumemanation an der Kohle.

Diese Methode beruht auf der Erfahrung, daß die Kohle bei niederer Temperatur mehr RaEm adsorbiert als bei höherer. Das enorme Aufnahmevermögen der Holzkohle für RaEm wurde zuerst von Bunzl (8) beobachtet. Mache und Rimmer haben Holzkohlenpulver angewendet, um den RaEmgehalt in der Atmosphäre zu bestimmen. Sie fanden keine quantitativ brauchbaren Resultate, weil die Holzkohle beim Durchsaugen sehr wenig Emanation adsorbiert, wie später Boyle (6) gefunden hat. Rutherford hat im Herbst 1906 Eve (13) veranlaßt die RaEm in der Atmosphäre mit Hilfe der Kokosnußkohle zu bestimmen, weil er gefunden hatte (28), daß die Kokosnußkohle beim langsamen Durchsaugen praktisch die ganze RaEm adsorbiert, und dann bis zum Glühen erhitzt, sie wieder abgibt.

Die Menge der von 1 g Kokosnußkohle adsorbierten Emanation ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Rutherford (29) hat gefunden, daß 1 g Kokosnußkohle bei 10^0 C etwa $\frac{1}{20}$ Curie adsorbiert, d. h. so viel als etwa in Freiburg in der Nähe des Bodens in $4 . 10^8$ m^3 Luft enthalten ist. Unter diesen bestimmenden Faktoren ist beim Durchsaugen vor allem die Länge und Breite der Kokosnußsäule ins Auge zu fassen. Es erweist sich die Adsorption nicht direkt proportional der Kohlenmenge, sondern viel mehr vom Durchmesser der angewandten Kokosnußsäule abhängig. Nach einem Experimente von Satterly (32) hat eine 155 g schwere Kokosnußkohlensäule von 30,5 cm Länge und 3,2 cm Durchmesser weniger Em adsorbiert als nach der Berechnung aus einem vorher angestellten Versuche mit 39 g schwerer Kohlensäule von gleicher Länge aber kleinerem Durchmesser zu erwarten war. Wright und Smith (36) haben gezeigt, daß dieselbe Kohlenmenge eine verschiedene Menge der RaEm adsorbieren kann, wenn man die Dimensionen der Säule von Kokosnußkohle abändert. Bei gleicher Geschwindigkeit des Durchsaugens ($\frac{1}{2}$ Liter per Minute) und gleicher Konzentration der Normallösung wird durch 140 g Kohle einmal in einer Säule von 96 cm Höhe und 1,5 cm Durchmesser doppelt soviel adsorbiert als durch dieselbe Kohlenmenge in einer Säule von 40 cm Höhe und 2,3 cm Durchmesser. Mit Recht haben deswegen Wright und Smith, auf diese Experimente gestützt, betont, daß die beste Ausnützung der Kohle in einem langen Rohre mit kleinem Durchmesser stattfindet.

Wir werden später sehen, wie bei langsamerem Durchsaugen mehr RaEm adsorbiert wird.

Die Abhängigkeit der adsorbierten RaEm-Menge von der Expositionszeit haben sowohl Satterly, als auch Wright und Smith untersucht. Wenn wir 3 Stunden lang RaEm-haltige Luft durch die Kohle saugen, so wird, nach den Angaben von Satterly, von der Kohle 3 mal so viel RaEm adsorbiert als in einer Stunde. Bei einer Durchsaugezeit von 21 Stunden adsorbiert dagegen die Kohle nicht 21 mal so viel wie in einer Stunde, sondern nur 62 Proz. dieser Menge.

Zur Feststellung des während des Durchsaugens von der Kohle adsorbierten Anteils füllen wir zwei in allen Dimensionen vollständig gleiche Röhren A und B mit Kokosnußkohle. Die äußere Luft verteilt sich auf zwei Wege; der erste enthält nur das Rohr A, der zweite eine entemanierte *Ra*-Normallösung und hinter diese geschaltet das Rohr B. An jedem Rohr ist ein Wassermanometer angebracht, das die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft anzeigt. Das Durchsaugen bewirkt eine Wasserstrahlpumpe, welche die Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa $\frac{1}{2}$ Liter pro Minute durch die Röhren saugt. Nach dem Durchsaugen wird die RaEm aus A und B gemessen. Die von den in A und B adsorbierten Em-Mengen erzeugten Elektrometerausschläge seien d bzw. d_0 Skalenteile pro Minute. Die RaEm aus A wird von derjenigen aus B subtrahiert, und so die RaEm aus der Ra-Normallösung allein erhalten. Aus den beiden Messungen erhalten wir das Verhältnis

$$\frac{\text{RaEm aus gegeb. Literzahl Luft in d. Zeit } T}{\text{RaEm aus Ra-Normallösung während geg. Zeit } T} = \frac{d}{d_1}.$$

Da wir die Radiummenge in der Lösung kennen, ist es uns möglich aus dem Verhältnisse $\frac{d}{d_1}$ auf die Anzahl Gramm *Ra* zu schließen, mit denen die RaEm in einem cm³ Luft während des Experimentes im Gleichgewichte stand. Die genaueste Berechnung dafür hat Eve (14) durchgeführt. Wir geben hier nur die Endformel an

$$R = \frac{R' \lambda T}{V} \cdot \frac{d}{d_1}.$$

Darin bezeichnet R = Radiummenge in Grammen, mit der die in 1 m³ der Atmosphäre zur Zeit am Orte des Experimentes enthaltene Em im Gleichgewichte steht, R' = Anzahl Gramm Radium in der Lösung, T = Dauer des Durchsaugens in Stunden, V = Volumen der durch-

gesaugten Luft (ausgedrückt in m³), λ = Zerfallskonstante der Radiumemanation [1]).

Dieser Beschreibung des Verfahrens möchte ich einige Bemerkungen hinzufügen, als Kritik der Arbeiten von Satterly, Wright und Smith.

1. Aus der sechsten Kolumne der Tabelle II der Arbeit von Wright und Smith (35) ergibt sich, daß auch bei Gleichheit aller anderen Bedingungen von der Kokosnußkohle nicht immer derselbe Bruchteil der aus der Normallösung erzeugten Emanation adsorbiert wurde, und zwar schwankte der Elektrometerausschlag zwischen 0,308 und 1,004 Skalenteile pro Minute bei Verwendung einer Lösung von $0{,}628 \times 10^{-9}$ g Ra-Gehalt, einer Expositionszeit von 20 Stunden, einer Durchsaugegeschwindigkeit $\frac{1}{2}$ Liter pro Minute, einer adsorbierenden Kohlensäule von 96 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser und 140 g Gewicht. Auf dem M. Pauai schwankten dieselben Ausschläge zwischen 0,320 und 0,493. (Alles wie oben, ausgenommen die Kokosnußsäule, die bei diesen Versuchen 40 cm hoch und 2,18 cm im Durchmesser bei gleicher Kohlenmenge von 140 g war.)

Oder nehmen wir die Versuche vom 2. und 8. Januar 1913. Am 2. ist die RaEm aus der Luft 0,526, am 8. 0,706. Es ist zu erwarten, daß die RaEm aus Luft + Lösung entsprechend größer am 8. Januar als am 2. wird. In der Tat am 2. ist sie 1,267, am 8. 1,437. Diese Regelmäßigkeit findet sich nicht bei einigen späteren Versuchen. Am 26. Januar wurde der Gehalt der Luft an RaEm 0,282, am 30. desselben Monats 0,285 gefunden; wir erwarten proportionale Resultate aus dem zweiten Rohre, d. h. aus Luft + Lösung, aber wir finden dies nicht. Am 26. Januar haben wir 0,982, am 30. bedeutend weniger, 60 Proz. davon, d. h. 0,593. Am 10. Februar wurde der Emgehalt der Luft 0,676 und am 12. Februar 0,472 gemessen. Lösung + Luftemanation am 12. gaben 1,354. Wir müßten erwarten, daß am 10. ein größerer Emgehalt gemessen sein wird, finden aber statt dessen nur 78 Proz. des Gehaltes vom 12. Ähnliches gilt für die Versuche von 23., 25. April, 3., 8. und 10. Mai (auf dem M. Pauai).

Das steht nun im Widerspruch mit den Angaben genannter Autoren (36, 37), daß ihre Kohle in Manila praktisch die totale RaEm

[1]) Weil hier λ die Zerfallskonstante der RaEm und nicht diejenige des Radiums ist, so hat sich in die Entwicklung der Formel bei Wright und Smith (35, 36, 37) ein Schreibfehler eingeschlichen.

bei einer Durchsaugezeit von 20 Stunden adsorbiere und mit der Annahme Satterlys, daß die Kohle den gleichen Bruchteil der aus einer Normallösung in derselben Zeit erzeugten RaEm adsorbiert.

2. Die Versuchsanordnung Satterlys (31) zur Messung des Emgehaltes der Atmosphäre war folgende: Luft wurde gleichmäßig durch zwei gleiche Röhren A und B durchgesaugt. Das Rohr A wurde als Vergleichsrohr zur Kontrolle von B angebracht. In jedem Rohre waren 155 g Kokosnußkohle verwendet, die Kohlensäule war 30,5 cm hoch und hatte einen Durchmesser von 3,2 cm. Das Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten von A und B schwankte bei 25 Versuchen zwischen 0,87 und 1,52. Bei den anderen Versuchen schwankte $\frac{A'}{B'}$ zwischen 0,68 und 1. Am 15. Mai wurden die Röhren untersucht und die fehlende Kohle ersetzt (deswegen schrieben wir A' statt A, B' statt B). Die Kokosnußkohle kann nach Baerwald (2) bis 9 Volumina von Luft adsorbieren. Eine Abnahme der Kohle ist infolgedessen unausbleiblich, denn bei hohen Temperaturen (520° C) findet eine starke Oxydation der vorhandenen Kohle mit dem von derselben adsorbierten Sauerstoff (4) statt. Weil die Röhren A und B nicht verschieden sind, so wäre zu erwarten, daß die Größe der Schwankung des Adsorptionskoeffizienten in einem Rohre zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen so groß würde, wie die Schwankung des Adsorptionskoeffizienten beider Röhren während einer Messung.

3. Ist das Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten der Kohle nicht konstant, so ist die Berechnung von

$$\frac{d}{d_1} = \frac{\text{RaEm aus der bekannten Luftmenge}}{\text{RaEm aus Ra-Normallösung während gegeb. Zeit } T}$$

nicht nur von der Änderung des Adsorptionskoeffizienten, sondern auch (infolge dessen) von der Stärke der Lösung abhängig. Wendet man eine stärkere Lösung an, so ist das Verhältnis $\frac{d}{d_1}$ genauer berechenbar als bei Verwendung einer schwächeren Lösung.

Aus derselben Lösung adsorbiert also nach Wright und Smith dieselbe Kohle bei gleichen Verhältnissen nicht immer dieselbe RaEmmenge, und nach Satterly schwanken die Anteile der von 2 gleichmäßig behandelten Kohlensäulen adsorbierten RaEmmengen ebenfalls unter sich, dagegen fanden wir selbst, daß die von uns verwendete Kokosnußkohle stets den gleichen Adsorptionskoeffizienten beibehielt.

Eigene Erfahrungen mit der Kokosnußkohle.

Unser Verfahren, das in einigen Punkten von dem unserer Vorgänger abweicht, war folgendes. Zunächst wurde die Kokosnußkohle in der Reibschale zu Körnern zerkleinert und gesiebt. Die verwendeten Körner hatten einen Durchmesser von mindestens 0,05 cm und waren in keiner Richtung größer als 0,2 cm. Kohlenstaub war also ausgeschlossen. Die Kohlensäule war 36 cm hoch und hatte 1,5—1,6 cm Durchmesser. Das Volumen von 56 g Kohle betrug 68 cm³. Eingefaßt ist die Kohle auf beiden Seiten des Rohres fest mit einer 3 cm langen Schicht Asbestwolle. Der noch im Porzellanrohr zur Verfügung stehende Raum ist mit Glasperlen gefüllt. Asbestwolle bedingt, daß die Kohlenteilchen immer auf demselben Platze bleiben; die Glasperlen erfüllen den unbenützten Raum. Zum Schlusse werden die Röhren luftdicht mit Kautschukstopfen verschlossen, durch welche Glasröhrchen geführt werden, welche das Durchsangen der Luft ermöglichen.

Die Geschwindigkeit des Durchsaugens wurde mit einem Wassermanometer von folgender Form gemessen. Das Saugrohr ist an einer bestimmten Stelle verengt. An den beiden Endpunkten dieser Verengung ist ein *U*-förmiges Rohr kommunizierend angeblasen. In diesem Rohr ist gefärbtes Wasser angebracht. Infolge des vermehrten Widerstandes im verengten Teile des Saugrohres findet im *U*-förmigen Rohre eine Saugwirkung statt. Aus der Größe des Niveauunterschiedes läßt sich die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft bestimmen. Das Wassermanometer wurde mit einem Gasometer geeicht. Wir wählten diese Form des Manometers, weil sie sich für den Transport weniger umständlich erweist, als die von Satterly.

Zur Prüfung der Abhängigkeit der adsorbierten RaEmmenge von der Geschwindigkeit des Durchsaugens gingen wir auf etwas andere Weise vor als Satterly. Es sind zwei gleiche Röhren von oben beschriebenen Dimensionen verwendet worden. Für beide Röhren erwiesen sich die Adsorptionskoeffizienten, wie wir später sehen werden (S. 171), konstant. Nachdem dies einmal festgestellt, wurde durch das Rohr *A* Luft mit der Geschwindigkeit 0,3 und gleichzeitig durch das Rohr *B* mit der Geschwindigkeit 0,5 Liter pro Minute 10 Stunden lang durchgesaugt. Durch das Rohr *A* wurden also 180 Liter und durch das Rohr *B* 300 Liter atmosphärischer Luft durchgesaugt. In willkürlichen Einheiten gemessen, ergab sich der Emanationsgehalt der Atmosphäre aus der aus dem einen Rohr ausgetriebenen Em-Menge zu 0,180, aus dem andern zu 0,184. Der Unterschied liegt demnach innerhalb der Fehlergrenzen.

Weil die Wasserluftpumpe infolge der Schwankungen des Wasserdruckes unregelmäßig arbeitet, so wird in gleichen Zeitintervallen nicht die gleiche RaEmmenge der Kohle zugeführt. Es fragt sich nun: wie groß ist der Fehler bei der Berechnung der RaEm, wenn wir trotzdem die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft konstant annehmen? Nehmen wir an (unterstützt durch die obigen Experimente und für kleine Intervalle der Schwankungen der Geschwindigkeit), daß der Prozentsatz der adsorbierten Emanation im umgekehrten Verhältnis steht mit der Geschwindigkeit der durchströmenden Luft, so erhalten wir für eine gegebene Durchsaugezeit dasselbe Resultat unabhängig von der Geschwindigkeit des Durchsaugens. Aus diesem Grunde ist es notwendig, daß die Kohle nicht 100 Proz. der durchgesaugten RaEm adsorbiere, sondern weniger. Die von uns verwendete Kohle (s. S. 188) adsorbierte 72 Proz. der RaEm, die während 11 Stunden durchgesaugt wurde. Wenn die Kokosnußkohle die RaEm total adsorbieren würde und die Durchsaugegeschwindigkeit nicht immer konstant bliebe, so wären wir nicht imstande anzugeben, welcher Luftmenge die adsorbierte Em-Menge entspricht.

Die Luft wird zunächst durch konz. H_2SO_4 und $CaCl_2$ (beide, ebenso wie die Kohle vor dem Versuch, auf Freiheit von Ra geprüft) getrocknet, weil nach meinen Beobachtungen trockene Kokosnußkohle mehr RaEm (0,48; 0,95) adsorbiert als feuchte (0,18; bzw. 0,48). Dieser Widerspruch mit den Angaben von Wright und Smith erklärt sich vielleicht dadurch, daß die erwähnten Autoren eine Kokosnußkohlensäule verwendeten, die ungefähr 3 mal länger war als die unsrige, infolgedessen wurde alle Feuchtigkeit bereits in den ersten Schichten adsorbiert und der Rest blieb trocken.

Beide Rohre, das zweite zur Kontrolle des ersten, sind vor dem Durchsaugen parallel geschaltet. Vor ihnen befindet sich ein Verteiler. Zwischen dem Wassermanometer und der Wasserluftpumpe ist eine Flasche von etwa 6 Liter Inhalt eingeschaltet, um die Stöße der Wasserluftpumpe auszugleichen. Zwischen den Wassermanometern und den Kokosnußröhren sind Quetschhähne angebracht, um die Geschwindigkeit der durchströmenden Luft zu regulieren. Das Durchsaugen dauerte von 8½ Uhr morgens bis 7½ Uhr abends. Kann man die RaEm nicht sogleich aus der Kohle austreiben, so muß man die Röhren luftdicht verschlossen halten, da sie sonst RaEm aus der umgebenden Luft adsorbieren.

Das Austreiben der RaEm geschieht durch Erwärmen. Der Anfang der Kokosnußsäule steht, beim Erhitzen am Gasofen, fast in der Mitte

des ersten Brenners und das Ende derselben in der Mitte des letzten. Nachdem das Rohr in den Gasofen gebracht war, habe ich an einer Seite eine Saugflasche von 1120 cm³ Rauminhalt eingeschaltet. Auf der anderen Seite des Rohres wurde ein Apparat zur Darstellung von CO_2 angeschaltet. Die Saugflasche wurde mit Kochsalzlösung gefüllt und nicht mit gewöhnlichem Leitungswasser, weil 1. die Kochsalzlösung nach Kofler (20) 10 mal weniger RaEm absorbiert als gewöhnliches Wasser, 2. das hiesige Leitungswasser 0,1 M. E. RaEm enthält. (Die anderen Autoren haben die Nachspülung mit gewöhnlicher Luft vorgenommen; ich habe zu diesem Zwecke CO_2 angewendet, doch ist dem nicht viel Bedeutung beizumessen, da eine Verbrennung durch den während des Durchsaugens adsorbierten und während des Zerfalls der CO_2 entwickelten Sauerstoff nicht vermieden werden kann.) Die untere Öffnung der Saugflasche wurde vor dem Anzünden des Gasofens geöffnet. Daß kein Wasser aus der Saugflasche austrat, war uns Beweis für den luftdichten Verschluß. Obwohl die Kokosnußkohle nur einen Raum von 68 cm³ einnahm, so konnten aus ihr doch in den ersten 5 Minuten des Erhitzens etwa 700 cm³ Gas entwickelt werden und während der nächsten 15 Minuten noch weitere 200 cm³. Alsdann wurde mit CO_2 nachgespült, bis etwa 1100 cm³ der Saugflasche mit RaEm-haltiger Luft gefüllt waren. Die früher erwähnten Glasperlen wirkten jetzt abkühlend auf den heißen Gasstrom aus der erhitzten Kohle, so daß die Oberfläche des Kautschukstopfens von dem heißen Gase nicht angegriffen wurde. Die Saugflasche wurde dann von dem Adsorptionsrohre abgeschaltet und mit dem luftleer gemachten Ionisationsraum des Elektrometers in Verbindung gebracht. In diesen Ionisationsraum wird die RaEm-haltige Luft übergeführt, indem man den hierzu nötigen Überdruck in der Saugflasche durch eine Kochsalzlösung herstellt. Bevor die Luft in den Ionisationsraum gelangt, muß sie durch einen dazwischen geschalteten und mit $CaCl_2$ und Na met. beschickten Trockenturm streichen. Der Trockenturm ist natürlich vorher gleich wie der Ionisationsraum luftleer gemacht worden.

Unser Ionisationsraum faßt 821 cm³. Die ganze RaEm ist demnach $\frac{1100}{821}\eta$, wenn η die RaEm im Ionisationsraume bedeutet. Weil nach Bragg (7) die Ionisation in CO_2 ungefähr gleich der in gewöhnlicher Luft ist, brauchen wir keinen Reduktionsfaktor. Diese gemessene RaEm verteilt sich auf die ganze durch das Adsorptionsrohr durchgesaugte Luft und wäre der gesamten RaEmmenge dieser Luft gleich, wenn die Kohle die ganze Menge der RaEm adsorbiert hätte.

Welcher Prozentsatz in der Tat adsorbiert wird, haben wir mit Hilfe der Kondensationsmethode bestimmen können. Weil der Versuch an einem windstillen Tage (am 9. August 1917) vorgenommen wurde, konnten wir voraussetzen, daß im Verlauf von 11 Stunden die RaEmmenge der Luft sich nicht wesentlich verändert hatte. Das auf diese Weise bestimmte Adsorptionsvermögen (72 Proz.) der von uns angewandten Kohle erwies sich mit dem Resultate des Versuches vom 7. Mai 1917 in guter Übereinstimmung. In gleicher Weise wurde die RaEm im zweiten Rohre, welches wir das Vergleichsrohr nennen können, gemessen.

Henriot (18) gibt an, daß die Kohle bei 400° C keine RaEm adsorbiert, dagegen fand Mohr (25), daß in der Kokosnußkohle bei 500° C noch etwa 5 Proz. der ganzen RaEm bleibt; es ist also fraglich, ob wir während 20 Minuten des Erhitzens und nach Verbrennung der Oberfläche der Kokosnußkohle mit Hilfe von CO_2 alle RaEm aus der Kohle ausgetrieben haben. (Beim Nachspülen von CO_2 gehen bei 650° C mindestens 71,7 Proz. der CO_2 unverändert durch die Kohlensäule, höchstens 28,3 Proz. dagegen zerfallen in CO und O [4,5]. Der frei werdende Sauerstoff verbindet sich mit der vorhandenen Kohle. Dies Zerfallen eines Teils der CO_2 und die Neubildung von CO_2 findet aber nicht nur in den ersten Schichten, sondern in der ganzen Kohlensäule statt.) Zur Kontrolle haben wir zwei Versuche angestellt. Am 1. Mai 1917 haben wir durch bloß 15 Minuten langes Erhitzen die RaEm ausgetrieben und gemessen. Die noch in dem Rohre zurückbleibende RaEm haben wir durch Erhitzen während einer ganzen Stunde auszutreiben versucht. Wir konnten aber keine Spur von RaEm mehr entdecken. Am 4. Mai 1917 vollends haben wir in 10 Minuten die RaEm so vollständig ausgetrieben, daß ein nachheriges Erhitzen während anderthalb Stunden keine weitere RaEm entwickelte.

Die Resultate der Untersuchung des Verhältnisses der Adsorptionskoeffizienten der von uns verwendeten Kokosnußkohle sind in folgender Tabelle 1 (s. S. 171) angegeben.

Man könnte vermuten, die Kohle würde anfänglich ein stärkeres Adsorptionsvermögen besitzen als nach längerem Gebrauch. Daß diese Annahme nicht stimmt, geht aus einer unserer Beobachtungen hervor. Wir haben nämlich mehr Kohle zubereitet als für unsere beiden Röhren notwendig war. Die zubereiteten Reste haben wir aufbewahrt und erst nachdem wir mit den beiden Röhren etwa 16 Experimente, d. h. Bestimmungen der RaEm in der Atmosphäre ausgeführt hatten, haben wir die, in einem Rohre vorhandene Kohle, mit der frischen ausgewechselt. Es zeigte sich nun, daß das Rohr, in dem die Kohle nicht

Tabelle 1.

Tag	RaEm aus A	RaEm aus B
4. VI. 1917	1,24	1,26
8. „ „	0,91	0,91
12. „ „	1,21	1,17
6. VIII. „	1,0	1,0
9. „ „	1,72	1,70
19. X. „	1,10	1,10
22. „ „	1,95	1,90
24. „ „	0,5	0,5

Daraus ersieht man, daß ein konstantes Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten erhalten werden kann, während dieses Verhältnis bei einigen Versuchen von Satterly innerhalb bedeutender Grenzen variierte.

erneuert worden war, und das frisch gefüllte Rohr den gleichen Adsorptionskoeffizienten besaßen und weiter beibehielten.

Mohr hat mit der statischen Methode nicht immer den gleichen Adsorptionskoeffizienten (für dieselbe Temperatur) gefunden, obwohl er die Verbrennung durch Anwendung von Stickstoff vermied.

Ähnliche Widersprüche, die auf verschiedene Versuchsanordnung zurückgeführt werden können, finden wir auch bei anderen Autoren, welche mit der Kokosnußkohle gearbeitet haben. So hatte Rutherford (28) mit Kokosnußkohle bei Zimmertemperatur die ganze RaEm adsorbiert, nur mußte er die Luft im langsamen Strome durch das Rohr durchsaugen; Mohr hingegen fand mit der statischen Methode diese Adsorptionsfähigkeit der Kohle bei Zimmertemperatur nicht bestätigt.

Selbst wenn das in allen Fällen richtig ist, was wir tatsächlich aus unseren nicht zahlreichen Messungen gefunden haben, daß nämlich sowohl das Verhältnis der Adsorptionskoeffizienten als auch der Adsorptionskoeffizient selbst konstant bleibt, was durch Kontrollversuche mit Kondensation der Emanation bei der Temperatur der flüssigen Luft am schnellsten und sichersten sich entscheiden läßt, so bietet doch diese Methode, was ihre Verwendung außerhalb des Laboratoriums betrifft, Schwierigkeiten infolge der Notwendigkeit 11 Stunden lang durchzusaugen und der umständlichen Apparatur. Aus diesem Grunde waren wir bestrebt eine Methode auszuarbeiten, welche nicht nur erlaubt, die RaEm in kurzer Zeit anzusammeln, sondern auch die Überführung derselben in den Meßraum in einfacherer Weise bewerkstelligen läßt und dabei einwandfreie und absolute Resultate liefert. Als solche bot sich die Benutzung flüssiger Luft zum Auskondensieren der RaEm.

Mit dem besonderen Dank muß ich der zuvorkommenden Güte des Herrn Prof. v. Estreicher gedenken, der mir für die Untersuchungen die Luftverflüssigungsmaschine seines Laboratoriums zur freien Verfügung stellte.

Die Verwendung von flüssiger Luft zur Kondensation der Radiumemanation in der Atmosphäre.

Rutherford und Soddy (27) haben durch Versuche gezeigt, daß RaEm beim Durchsaugen bei tiefer Temperatur kondensierbar ist. Ebert (11) hat gleichzeitig und unabhängig davon das Vorhandensein eines kondensierbaren radioaktiven Gases in Bodenluft nachgewiesen und zuerst die Emanation aus der Luft im flüssigen Zustande angereichert. Diese Eigenschaft der RaEm wurde von Ashman (1) und Satterly (31) zu Messungen der RaEm in der Atmosphäre gebraucht. Ashman benutzte zu diesem Zwecke eine Kupferspirale von 0,22 cm innerem und 0,32 cm äußerem Durchmesser. Die Spirale war derart gewickelt, daß jeder Teil des Rohres von flüssiger Luft frei umspült werden konnte. Die Länge des in flüssiger Luft eintauchenden Rohrstückes läßt sich aus den Angaben von Ashman zu etwa 750 cm abschätzen. Die Spirale bot dem Luftstrom eine kalte Oberfläche von 517 qcm. Da die Luft mit einer Geschwindigkeit von 0,55 Liter pro Minute durchgesaugt wurde, so erneuerte sie sich in der Spirale alle 3,4 Sekunde. Mit dieser Anordnung hat Ashman in Chicago im Jahre 1908 6 Mesungen ausgeführt. Satterly benutzte statt einer Spirale ein Bündel von 154 Messingdrähten (0,185 cm Durchmesser und 16 cm Länge). Nur kleine Zwischenräume zwischen den Drähten blieben offen (der größte Durchmesser 0,1 cm) und durch sie konnte die Luft durchgesaugt werden. Die kalte Oberfläche zur Kondensation war bei diesem Drahtbündel 1580 cm^2. Mit dieser Anordnung hat Satterly in Cambridge (England) im Jahre 1908 21 Messungen ausgeführt.

Will man mit der, von diesen Autoren angegebenen, Geschwindigkeit von 0,5 Liter pro Minute die RaEm von z. B. 180 Liter Luft auskondensieren, so muß man sowohl nach dem Verfahren von Ashman wie nach dem von Satterly das Durchsaugen 6 Stunden lang fortsetzen. Das Mühevolle dieser Anordnung dürfte ein Grund sein, weshalb Satterly (32) sich von der von ihm ausgearbeiteten Methode abwandte und wieder die Kokosnußkohle im Jahre 1909 benutzte. Wir hatten aus diesem Grunde von Anfang an unsere Aufmerksamkeit darauf gerichtet ein rascheres Arbeiten zu erzielen. Zu dem Zwecke haben

wir das Verfahren abgeändert. Wir suchten der Luft in unserem Kondensationsgefäße eine größere kalte Oberfläche darzubieten. Und nicht nur das, wir suchten ein gerades Hindurchziehen oder regelmäßiges Durchkreisen der Luft zu vermeiden, weil sowohl beim geraden Hindurchziehen bei Satterly, wie auch beim regelmäßigen Durchkreisen bei Ashman man nicht sicher ist, daß die inneren Partien des Luftstroms beim schnellen Durchsaugen an die kalte Oberfläche anstoßen würden. Unsere Absicht konnten wir erreichen durch Verwendung feiner Stahlwolle. Dieselbe wurde fest gepreßt in das Rohr gefüllt.

Die Zulässigkeit unserer Anordnung erhellt ein einfacher von uns ausgeführter Vorversuch. Ein zylindrisches 12 cm hohes Gefäß wurde bis zum oberen Rand in siedendes Wasser getaucht. In das Gefäß leiteten wir fast bis auf den Grund ein Rohr als Zuleitungsrohr für die Luft. Ebenso war ganz oben konzentrisch um dieses Rohr ein Ableitungsrohr angebracht. Mit diesem Rohre war noch ein Thermometer luftdicht in das Gefäß eingebracht, welches die Temperatur im oberen Teile des Gefäßes anzeigte. Zunächst wurde keine Luft durchgeleitet. Das Gefäß wurde bis zum oberen Rande in siedendes Wasser (98° C) eingetaucht. Das Thermometer zeigte schließlich 91° C. Wurde das Gefäß auf $^5/_6$ seiner Länge eingetaucht, so konnte die Temperatur im obersten Teile des Gefäßes nur auf 84° C steigen. Das beweist zunächst, daß wir auch unser Kondensationsgefäß ganz in die flüssige Luft eintauchen müssen, um eine möglichst starke Abkühlung in allen seinen Teilen zu erzielen. Wurde bei unserem Versuch durch das Zuleitungsrohr ein starker Luftstrom etwa 3 Liter pro Minute eingeführt, so sank natürlich das Thermometer. Wenn wir aber den freien Raum des Gefäßes mit Eisen- oder Stahldrehspänen ausfüllten und dasselbe bis zum oberen Rande in siedendes Wasser eintauchten, so stieg beim Durchsaugen die Temperatur bis auf etwa 93° C. Die Stahlwolle bietet gegenüber Eisendrehspänen den Vorzug, daß sie wegen ihres geringeren Gewichtes weniger flüssige Luft zur Abkühlung erfordert, daß sie reiner ist und die Außenkälte besser leitet.

Das neue Kondensationsgefäß und Ausführung der Messung.

Das von mir, nach Angaben von v. Hauer[1]), gebaute Kondensationsgefäß (s. Fig. 1, S. 174) hat zylindrische Form, ist aus Weißblech her-

1) An dieser Stelle möchte ich Herrn Dr. F. Ritter von Hauer, Assistent am physikalischen Institut der Universität in Freiburg (Schweiz), für seine Anleitung und Hilfe, die er mir jederzeit auf das liebenswürdigste gewährte, bestens und herzlichst danken.

gestellt und 11 cm hoch. Die äußere Wandung hat einen Durchmesser von 4,5 cm und ist oben und unten durch aufgelötete Platten (I, III) luftdicht abgeschlossen. Durch diese beiden Platten führt in der Mitte ein Rohr (*c*) von 1 cm Durchmesser. Dasselbe (*c*) ist oben und unten offen und gegen den Innenraum des Gefäßes luftdicht abgeschlossen. Ferner führt durch die obere Platte ein durch das ganze Innere des Gefäßes bis beinahe auf den Boden gehendes Rohr (*a*) als Zuleitung der Luft und ein ähnlich gebautes, aber sich nicht fortsetzendes Rohr (*b*) als Ableitungsrohr. Zuleitung und Ableitung werden luftdicht an die Platten angelötet. Am Grunde des Gefäßes ist ein freier Raum. Saugen wir durch das Zuleitungsrohr Luft ein, so kann sich diese auf dem ganzen Grunde des Gefäßes reibungslos ausbreiten. Einen halben Zentimeter über dem Boden des Gefäßes ist eine siebförmig durchlöcherte Platte (II) luftdicht an den Außenwänden und an den beiden inneren

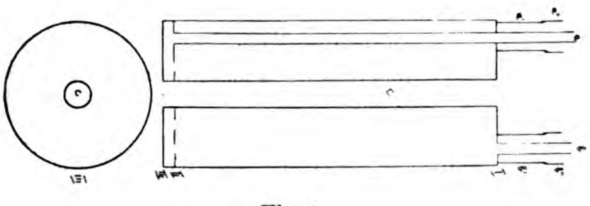


Fig. 1.

Röhren befestigt. Der große Raum über dieser Platte bis zum Deckel des Apparates ist so fest als möglich mit Stahlwolle vollgestopft. Dieser Raum umfaßt 158 cm^3 und kann ungefähr mit 130 g Stahlwolle gefüllt werden.

Die eingesaugte Luft strömt durch das Zuleitungsrohr (*a*) in das Kondensationsgefäß, verteilt sich auf dem Boden desselben und zieht von hier bis zum Ableitungsrohr kreuz und quer zwischen der Stahlwolle durch. Das ganze Gefäß taucht tief in flüssige Luft ein. Da dieselbe auch die Öffnung (*c*) in der Mitte des Kondensationsgefäßes ausfüllt, gibt es keine Stellen des Gefäßes, die weiter von der kalten Außenwand entfernt wären als 0,9 cm. Die fest in das Gefäß eingepreßte Stahlwolle gibt an den Wänden einen guten metallischen Kontakt, der infolge der Elastizität der Stahlwolle stets erhalten bleibt. Es kann also auch nicht die geringste Luftmenge durch das Gewirre von feiner, kalter Stahlwolle hindurchkommen, ohne durch Berührung mit dem Metall abgekühlt zu werden. In der Tat haben wir durch Versuche, (s. Tabelle 2), feststellen können, daß in unserem Gefäß alle RaEm

auskondensiert wird, selbst wenn wir die Geschwindigkeit des Durchsaugens bis zu 3 Liter pro Minute steigerten. Es dürfte dies aber nicht die oberste Grenze sein.

Da Satterly schon zur Kompensation der von dem Zuleitungs- und Ableitungsrohr hergeführten Wärme während 3 Stunden 159 cm^3 flüssige Luft verbrauchte, haben wir an beiden Röhren, einige cm über die obere Platte (I), eine besondere Wärmeisolierung angebracht. Diese Isolierung muß sowohl bei gewöhnlicher Zimmertemperatur als auch bei derjenigen der flüssigen Luft luftdicht schließen. Dank der im folgenden zu beschreibenden Einrichtung brauchten wir zur Abkühlung des Dewarschen Gefäßes, für Kompensation der Wärmezufuhr beim Eingießen der flüssigen Luft und der durch die Isolation zusammen während 3 Stunden nur 116 cm^3 flüssige Luft verwenden. Zunächst wurde konzentrisch um die Röhren (*a*) und (*b*) herum eine $1^1/_2$ cm lange Metallhülle (a') bzw. (b') auf die obere Platte (I) des Kondensationsgefäßes luftdicht angelötet. Diese rohrförmige Hülle läßt im Innern noch 0,3 cm Raum rings um das Zuleitungs- bzw. Ableitungsrohr frei. Die Hüllen endigen beide mit je einer ringförmigen Erweiterung (a'' bzw. b'') von 0,5 cm Länge, die nach innen einen konzentrischen ringförmigen Raum von 0,4 cm Breite frei läßt. Wir gießen nun in die so entstandene Öffnung geschmolzenen Siegellack bis zur Höhe von 1 cm. In dieses führen wir das die Atmosphärenluft zuführende bzw. abführende Glasrohr. Die Siegellackmasse füllt nun den ganzen Raum bis auf 0,3 cm aus und verbindet so luftdicht die Metallröhren mit dem gegen Wärmeaustausch isolierenden Glasrohr. Gleichzeitig kann das Kondensationsgefäß zur Befestigung an eben diesem Glasrohre in ein Stativ eingeklemmt werden. Damit die Isolation auch bei der Temperatur der flüssigen Luft luftdicht schließt, wurde der noch freie Raum über dem Siegellack mit einigen Tropfen Wasser ausgefüllt. Indem dasselbe im Kältebad erstarrt, dehnt es sich aus und sichert damit den luftdichten Abschluß auch bei tiefen Temperaturen.

Die von uns benutzte Versuchsanordnung ist in der Fig. 2 (s. S. 176) angedeutet.

Der Weg zwischen Kondensationsgefäß (4) und den Trockentürmen ([1] $NaOH$, [2] $CaCl_2$, [3] Nametal) (s. Fig. 2) konnte mit Hahn H_1 abgesperrt werden. H_3, unmittelbar über der Zuleitung zum Ionisationsraum (5) kann diesen vom Kondensationsgefäß, H_4 von der Saugvorrichtung absperren. Die Leitung verzweigt sich wie gezeichnet. H_5 ist ein Dreiweghahn. Mit H_6 können wir die Saugvorrichtung von den übrigen Apparaten absperren. (8) ist ein Chlor-

kalziumturm, der auf der einen Seite mit dem Dreiweghahn, auf der anderen mit der Atmosphäre verbunden ist. Zwischen Saugpumpe und H_6 ist eine Sicherheitsflasche (7) eingeschaltet. Diese soll ein Zurückströmen des Wassers in den luftleeren Ionisationsraum verhindern. Alle Bestandteile der Apparatur wurden zweckmäßigerweise entweder mit Siegellack oder mit Kautschuk verbunden oder direkt verblasen.

Vor der Ausführung einiger Messungen ist zu kontrollieren, ob bei der Temperatur der flüssigen Luft das Kondensationsgefäß luftdicht schließt. Zu diesem Zweck schließt man H_1 und H_6, läßt H_3 und H_4 offen und sperrt mit dem Dreiweghahn H_5 die Nebenleitung zum Chlorkalziumturm ab und bringt dann das Kondensationsgefäß in die flüssige Luft. Der emporsteigende Faden des Quecksilbermanometers zeigt die mit der

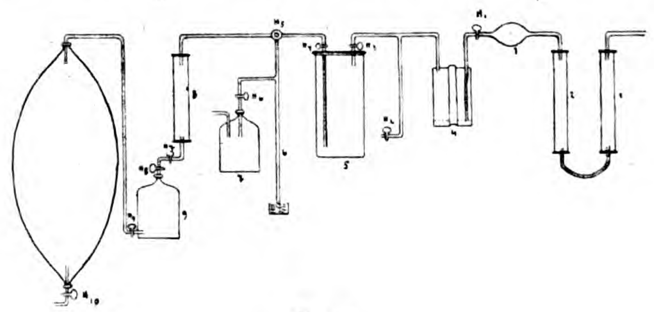


Fig. 2.

Abkühlung der Luft im Innern des Apparats verbundene Verringerung der Spannung an. Taucht das Kondensationsgefäß ganz in die flüssige Luft, so muß, wenn alle Dichtungen gut sind, der vom Manometer angezeigte Druck konstant bleiben, was bei unserem Apparat der Fall war. Man öffnet dann H_1 und läßt trockene Luft in den Apparat einströmen bis der atmosphärische Druck darin wieder hergestellt ist. Zum Ansaugen der Luft wird H_6 geöffnet und die Pumpe in Betrieb gesetzt; jetzt kann die Geschwindigkeit des Durchsaugens und damit die Menge der durchgesaugten Luft an dem Wassermanometer (beim Durchsaugen mit dem Gasometer an diesem direkt) abgelesen werden. Von Zeit zu Zeit muß die Konstanz der Sauggeschwindigkeit kontrolliert und die über dem Kondensationsgefäß verdampfende flüssige Luft durch frische neu ersetzt werden. Glaubt man genügend RaEm gesammelt zu haben, so schließt man das Kondensationsgefäß mit H_1 und H_3 gegen außen ab Nachdem das Ionisationsgefäß mit einer Wasserluftpumpe luftleer gemacht ist, schließt man den Hahn H_6 und öffnet H_3. Die Luft strömt aus

dem Kondensationsraum in den ausgepumpten Ionisationsraum, bis der Druckunterschied ausgeglichen ist, was sich am Quecksilbermanometer beobachten läßt. Wenn der Stand desselben konstant bleibt, ist dies gleichzeitig ein Beweis für den luftdichten Verschluß des in der flüssigen Luft stehenden Kondensationsgefäßes. Die in das Ionisationsgefäß eingeströmte Luft enthält keine Emanation, denn diese ist noch kondensiert. Von neuem wird bei verschlossenem H_3 ausgepumpt. So wird aus dem Ionisationsraum und dem Kondensationsgefäß die Luft weggeschafft, deren Vorhandensein nachher die gründliche Nachspülung des Kondensationsgefäßes mit Luft erschwert hätte.

Behufs Überführung der RaEm in den luftleer gemachten Ionisationsraum wird bei geöffnetem H_3 das Dewarsche Gefäß mit der flüssigen Luft fortgenommen und an seine Stelle ein größeres Becherglas mit heißem Wasser gesetzt. Auf diese Weise wird das ganze Kondensationsgefäß in einer halben Minute mindestens auf Zimmertemperatur erwärmt und die RaEm frei. Sie entweicht zum Teil in den Ionisationsraum, zum Teil bleibt sie in dem Kondensationsgefäße. Man schließt den Hahn H_3 und öffnet H_1. Ein kleines Quantum trockener Luft strömt dann in das unter niederem Druck stehende Gefäß. Dann wird wieder H_1 geschlossen und H_3 geöffnet. Die Luft strömt aus dem Kondensationsgefäß in den Ionisationsraum. Dieses Verfahren, das eigentlich ein Nachspülen des Kondensationsgefäßes mit trockener Luft ist, wird fortgesetzt, bis der Ionisationsraum bei Atmosphärendruck gefüllt ist. Wir brauchen dazu etwa 0,6 Liter Luft, deren eigene RaEm im Vergleich zu der ganzen aufgespeicherten nicht in Betracht kommt. Ebenso können wir jenen Teil der RaEm vernachlässigen, der zwischen H_4 und H_6 und dem Quecksilberspiegel (6) eingeschlossen ist, weil die Röhren sehr eng sind. Man schließt mit H_3 und H_4 den Ionisationsraum ab und mißt mit dem Elektrometer die durch die eingeschlossene RaEm und ihre Zerfallsprodukte hervorgerufene Ionisierung. H_1 bleibt ebenfalls geschlossen.

Damit könnten wir den Versuch als beendet betrachten; wir können aber noch eine Kontrolle aufstellen, ob aus dem Kondensationsgefäß alle RaEm ausgetrieben ist. Man saugt zu diesem Zweck den Ionisationsraum mit der Pumpe aus, läßt dann aus dem linksstehenden Trockenturm durch den Dreiweghahn H_5 trockene Luft in den Ionisationsraum einströmen, um ihn damit auszuspülen. Diese Spülluft wird mit der Pumpe weggeschafft und ein zweites Mal andere Luft nachgefüllt und wieder weggeschafft. Nach zweimaligem Ausspülen kann man den Ionisationsraum als radiumemanationsfrei betrachten.

In den luftleer gemachten Ionisationsraum führen wir Luft durch den geöffneten Hahn H_3 aus dem Kondensationsgefäß über, und spülen, wie oben beschrieben ist, noch trockene Luft von außen durch den geöffneten H_1 nach, bis das Ionisationsgefäß wieder gefüllt ist. Es zeigte sich dann, daß wir keine weitere RaEm mehr aus dem Kondensationsgefäß überführen konnten, und daß wir somit mit dem ersten Nachspülen alle RaEm ausgetrieben hatten.

Wir haben oben bei der Besprechung der Arbeiten anderer Autoren schon gesehen, daß man die Luft, deren RaEm man auskondensieren und messen will, nur mit begrenzter Geschwindigkeit durch den Kondensationsraum durchsaugen darf. Satterly und Ashman haben die Geschwindigkeit von 0,5 Liter pro Minute verwendet. Bei dieser geringen Geschwindigkeit haben wir mit unserer Anordnung zum Teil den Sauerstoff der durchströmenden Luft verflüssigt. Unsere Messungen haben wir daher mit einer Sauggeschwindigkeit von 2 Liter pro Minute ausgeführt. Behufs Prüfung, ob dabei wirklich das Kondensationsgefäß alle RaEm auskondensiert hatte, machten wir einige Kontrollexperimente. Man schließt (links) an die frühere Apparatur eine Saugflasche von 1120 cm^3 und einen Rezipienten von 10 Liter radiumemanationshaltiger Luft. Man pumpt zuerst Ionisationskammer, Chlorkalziumturm (links) und die Saugflasche aus. Dann öffnet man vorsichtig die Hähne H_9, H_{10} und führt RaEm-haltige Luft aus dem Rezipienten in die Saugflasche und den Ionisationsraum, bis beide unter Atmosphärendruck gefüllt sind. Die Luft, welche in die Ionisationskammer kommt, ist vorher im Trockenturm getrocknet worden. Das Wasser von der Leitung ersetzt im Rezipienten die fehlende Luft. Saugflasche und Ionisationskammer wären auf diese Weise mit RaEm-haltiger Luft von gleicher Konzentration angefüllt, wenn man ein absolutes Vakuum herstellen könnte. Man könnte dann mit dem Elektrometer den RaEmgehalt der Luft in dem Ionisationsraume bestimmen, die geschlossene Saugflasche von der Apparatur abtrennen und die eingeschlossene, bekannte (aus dem Verhältnis der Volumina), RaEmmenge zu einem Kontrollversuche benutzen, indem man untersucht, ob bei der angewandten Geschwindigkeit des Durchsaugens alle RaEm kondensiert wurde. Da aber das Vakuum mit der Wasserstrahlpumpe hergestellt wurde, so benutzten wir das erste aus dem Rezipienten übergeführte Quantum Luft noch nicht, sondern saugten dasselbe noch einmal mit der Saugpumpe ab und ließen ein zweites Mal aus dem Rezipienten langsam Saugflasche, Trockenturm und Ionisationskammer mit RaEm-haltiger Luft anfüllen. Jetzt läßt sich mit Sicherheit sagen, daß die Saugflasche und die Ionisationskammer

RaEm-haltige Luft von gleicher Konzentration enthalten. Wir bestimmen den RaEmgehalt η mit dem Elektrometer, pumpen hernach Ionisationsraum und Trockenturm wieder luftleer, und führen 3 mal trockene Luft in den Ionisationsraum um ihn von RaEm möglichst zu reinigen. In der Saugflasche haben wir $\frac{1120}{821}\,\eta$ RaEmmenge, wenn η die RaEmmenge in dem Ionisationsraume bedeutet. Diese berechnete Menge können wir auch aus einer Kondensation erwarten. Wir schalten die Saugflasche rechts außen an die Apparatur an, regulieren die Saugvorrichtung, mit der wir die atmosphärische Luft durch die Saugflasche und den Kondensationsraum hindurch saugen wollen, d. h. wir wählen eine Geschwindigkeit des Durchsaugens, die von Anfang an ein wenig höher ist als jene, bei der wir untersuchen wollen. Infolge des Reibungswiderstandes wird nämlich die Sauggeschwindigkeit etwas herabgemindert. Wir öffnen die beiden Hähne der Saugflasche und setzen die Pumpe in Gang. Die Saugflasche wird schnell ausgesaugt sein; Luft aus der Atmosphäre strömt ein und spült dieselbe aus. Wir beobachten dabei genau die Geschwindigkeit des Durchsaugens und halten dieselbe konstant (am leichtesten mit dem Gasometer). Wenn man annehmen kann, daß alle RaEm aus der Saugflasche in das Kondensationsgefäß übergeführt ist, unterbricht man das Durchsaugen. Wir führen nach der früher beschriebenen Methode die in dem Kondensationsgefäß kondensierte RaEm in den Ionisationsraum über. Ist die auskondensierte RaEm der berechneten gleich, so ist damit der Beweis geliefert, daß bei dieser bestimmten Geschwindigkeit des Durchsaugens alle RaEm kondensiert wurde. In der folgenden Tabelle 2 (s. S. 180) sind einige Resultate solcher Kontrollmessungen zusammengestellt.

Zum letzten Experiment ist zu bemerken, daß das etwas zu niedrige Resultat dem Umstande zuzuschreiben ist, daß die Saugflasche und die Trockentürme zu wenig nachgespült worden waren. Es wurde nämlich das Durchsaugen nur 4 Minuten lang fortgesetzt und dabei 12 Liter Luft durchgesaugt, während sonst 15 Liter für die Hälfte des Gases verwendet wurden.

Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen nicht bloß, daß wir zwei, ja drei Liter pro Minute durch das Kondensationsgefäß durchsaugen dürfen, sondern auch, daß in den vorgeschalteten Trockentürmen keine RaEm adsorbiert wird.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, daß die verwendeten Trockentürme frei von radioaktiven Stoffen waren. Zu diesem Zweck wurden die Türme einige Tage luftdicht geschlossen gehalten und dann

Tabelle 2.

Tag i. J. 1917	Geschwindigkeit pro Minute	Inhalt in cm³		RaEm			Menge der durchgesaugten Luft
		der Saugflasche	des Meßgefäßes	auskondensiert	direkt gemessen	auskondensierte auf das gleiche Volumen umgerechnet	
16. I.	1 Liter	560	821	0,188	**0,28**	$\frac{821}{560} \times 0{,}188 = \mathbf{0{,}277}$	15 Liter
18. I.	2 „	„	„	0,22	**0,33**	$\frac{821}{560} \times 0{,}22 = \mathbf{0{,}322}$	15 „
20. I.	2 „	„	„	0,21	**0,31**	$\frac{821}{560} \times 0{,}21 = \mathbf{0{,}308}$	15 „
10. V.	2 „			3,7	} von fester Substanz		15 „
9. VIII.	3 „			3,7	} abgegebene RaEm		12 „
9. VIII.	3 „	1120	„	4,2	**3,28**	$\frac{821}{1120} \times 4{,}2 = \mathbf{3{,}08}$	12 „

die eingeschlossene Luft in das Meßgefäß eingeführt; diese erwies sich vollständig emanationsfrei.

Damit die Trockentürme bei dieser Geschwindigkeit des Durchsaugens sicher arbeiten, müssen sie mit gut getrockneten Chemikalien beschickt sein; sonst kann es geschehen, daß Kohlensäure und Wasser aus der Luft im Kondensationsgefäß fest werden und dasselbe verstopft wird.

Es ist leicht 2 Experimente mit je 180 Liter atmosphärischer Luft während eines halben Tages mit 1 Liter flüssiger Luft auszuführen. Dies wurde sowohl aus einer Überschlagsrechnung als auch aus der Praxis gefunden.

Benutzt wurde das Elektrometer von Schmidt (33) mit dazu gehöriger größerer Ionisationskammer. An einem, der am oberen Deckel befindlichen Hähne habe ich ein 19,4 cm langes und 1,18 cm weites Messingrohr angesetzt, das fast bis zum Boden der Ionisationskammer reicht. Auf diese Weise wird die RaEm beim Arbeiten nach der Zirkulationsmethode schneller verteilt. Bei einem benutzten Intervall von 10 Skalenteilen und einer Ablesungsgenauigkeit von $^1/_6$ Skalenteil betrug der Fehler höchstens 0,03 der ganzen Ablesung.

Wenn die Isolation des den Zerstreuungskörper im Innern der Ionisationskammer tragenden Bernsteins im Verlauf der Messungen schlechter wurde, so habe ich, um ein häufiges Öffnen des luftdicht geschlossenen Raumes zu vermeiden, einfach die Kammer luftleer ausgepumpt und

einige Zeit so sich selbst überlassen, wobei eventuell vorhandene Niederschläge verdampften.

Das Elektrometer kann man eichen: 1. mit Ra-Normallösung, indem man die in einer gegebenen Zeit von der bekannten Radiummenge erzeugte RaEm in das Meßgefäß überführt; 2. nach der empirischen Formel von Duane und Laborde (10), nach welcher aus der Zerstreuung in dem Ionisationsraum, aus der Form, dem Volumen und der Oberfläche desselben die Ra-Menge ausgerechnet wird, die mit der in das Meßgefäß eingeführten RaEm im Gleichgewicht steht; 3. mit einem Normalkondensator nach Mache und Flamm (15). Gegen die Verwendung einer Normallösung sprechen sehr begründete Zweifel an der Konstanz der Lösung in praxi. Die Anwendung der Formel von Duane und Laborde auf mein Meßgefäß war wegen des eingeführten inneren Rohres unzulässig und einen Normalkondensator konnte ich des Krieges wegen nicht bekommen. Ich verwendete deshalb an seiner Stelle einen anderen Kondensator, auf den ich die Formel von Duane und Laborde anwenden konnte. Derselbe ist ein Zylinder mit einem aufgesetzten kleinen Halse für die Aufnahme des Bernsteins und des Zerstreuungsdrahtes. Seine Dimensionen sind: Höhe des Zylinders 13,9 cm, Durchmesser 7 cm, Höhe des Halses 1,4 cm, sein Durchmesser 2,3 cm, Länge der Elektrode 15,1 cm, ihr Durchmesser 0,25 cm. Die Kapazität dieses Kondensators zusammen mit dem Wulfschen (38) Elektrometer betrug 12 cm [mit dem Harmsschen (17) Kondensator gemessen]. Die Oberfläche S der Ionisierungskammer und der Elektrode war gleich 404,94 cm^2, das Volumen V des inneren Raumes gleich 532,49 cm^3. Da 1 Curie RaEm nebst den Zerfallsprodukten nach Duane und Laborde einen Strom von $6{,}1 \times 10^6 \left(1 - 0{,}572 \frac{S}{V}\right)$ E.S.E. unterhält, so erzeugt dieselbe in unserem Kondensator einen Strom von $6{,}1 \times 10^6 \times 0{,}565$ E.S.E. Mit dem so geeichten Ionisationsraume wurde der des Schmidtschen Elektrometers folgendermaßen verglichen. Das Volumen des letzteren verhält sich zum Volumen des Zylinderkondensators wie 821 : 532,5. Wenn wir nun beide Ionisationskammern mit RaEm gleicher Konzentration anfüllen und die geeichte Ionisationskammer uns z. B. $8{,}24 \cdot 10^{-4}$ E.S.E. oder $2{,}39 \cdot 10^{-10}$ Curie anzeigt, so gibt bei derselben Konzentration das Elektrometer unter dem Schmidtschen Ionisationsraum einen Strom von 1,72 willkürlichen Einheiten. Da sich aber die Volumina verhalten wie 821 : 532,5, so entsprechen diesem Strom

$$\frac{821}{532{,}5} \times 2{,}39 \times 10^{-10} \text{ Curie oder } 368 \times 10^{-12} \text{ Curie.}$$

Der Skalenbereich erstreckte sich von 256,6 bis 312,2 Volt. Diese Spannung war genügend, um Sättigungsstrom zu liefern. Die folgende Tabelle 3 zeigt den Zuwachs des Stromes infolge der radioaktiven Produkte der RaEm:

Tabelle 3.

Nach:	9 min	1 h 12 min	2 h	3 h	15 h	16 h
Strom	0,14	0,16	0,17	0,18	0,16	0,16

Abgelesen wurde nach erreichtem Maximum, also gegen 4 h.

Fehlerquellen.

Ebert (l. c.) hat schon gefunden, daß flüssige Luft beträchtliche Mengen Emanation enthält. Ich konnte diese Beobachtung bestätigen, indem ich in die flüssige Luft ein durchlöchertes Gefäß eintauchte, das mit gekörnter Kokosnußkohle (etwa 30 g) angefüllt war. Nachdem das Gefäß mit der Kohle 3 Stunden lang in der flüssigen Luft gestanden hatte, wurde es herausgezogen und dann mit der Kohle bis auf die Zimmertemperatur sich langsam erwärmen gelassen. Erst jetzt wurde die Kohle in einem Porzellanrohr erhitzt, die RaEm ausgetrieben und so eine 1651×10^{-12} g Ra äquivalente Menge Emanation in 1 Liter flüssiger Luft, die aus Bern bezogen wurde, konstatiert. Wie wohl nach Ebert die Emanation aus der flüssigen Luft nicht direkt entweichen kann, ist es leicht möglich, daß bei der Überführung in das Dewarsche Glasgefäß mit den geringen Mengen verdampfender Luft auch Emanation entweicht und den Emanationsgehalt der umgebenden Luft ändert, was bei uns durch die Versuchsanordnung ausgeschlossen gewesen ist.

Vorteile der Kondensationsmethode.

Ein Vergleich der zuletzt besprochenen Methode mit der Adsorptionsmethode fällt aus folgenden Gründen zum Vorteil der ersteren aus:

1. Ein Nachteil der Kokosnußmethode ist der, daß die tägliche Schwankung des Emanationsgehaltes infolge der langen Dauer (11 Stunden) des Experimentes sich nicht verfolgen läßt. Die Kondensation mit flüssiger Luft erfordert nur eine Stunde, man kann so den täglichen Gang des Emanationsgehaltes verfolgen.

2. Ein zweiter Vorteil unseres Verfahrens liegt darin, daß die Apparatur einfacher und leichter transportabel ist. Man könnte, wie Gockel (16), Bandl (3) vorgeschlagen haben, damit Messungen an entlegenen Orten, auf hohen Bergen, ja sogar im Ballon ausführen.

Für das Durchsaugen würde man mit Vorteil statt der Wasserstrahlpumpe einen Blasebalg verwenden. Man kann leicht mit einem kleinen Gebläse von etwa 6 Liter Inhalt, wie es bei einem Glasgebläse verwendet wird, einen konstanten Luftstrom von 2 Liter pro Minute während längerer Zeit erzeugen.

Gegenüber dem von Ashman und Satterly angewandten Kondensationsverfahren bieten die von uns benutzten Abänderungen zwei Vorzüge. Man braucht erstens weniger flüssige Luft, und kann zweitens die Messung in 6 mal kürzerer Zeit ausführen.

Die Abhängigkeit des RaEmgehaltes (in Freiburg) von meteorologischen Faktoren.

Wegen Mangels an flüssiger Luft konnten keine zahlreichen Messungen nach der Kondensationsmethode ausgeführt werden. Eine während der Messungen eingetretene Beschädigung an der hiesigen Luftverflüssigungsmaschine konnte während des Krieges nicht ausgebessert werden und wir sahen uns genötigt, die flüssige Luft von den Schweizerischen Kohlensäure-Werken A.-G. in Bern zu beziehen, die sie uns in entgegenkommender und prompter Weise geliefert haben. Aber wegen damit verbundener Umständlichkeit mußten wir uns auf verhältnismäßig wenige Messungen beschränken. Da es uns doch daran lag den Emanationsgang zu verfolgen, wurden auch noch einige Messungen mit Kokosnußkohle ausgeführt.

Die Messungen wurden im Physikalischen Laboratorium, das sich im Erdgeschoß befindet, ausgeführt. Die Luft wurde durch ein 1 m über dem Erdboden durch das Fenster geleitetes Glasrohr aus einem Hof angesaugt. Dieser hat 3360 m^2 Flächeninhalt, ist an 3 Seiten von 1 Stock hohen Gebäuden umschlossen; der Boden ist teilweise mit Gras, teilweise mit Flußschotter bedeckt. Die Luft wurde in einer Ecke dieses Hofes angesaugt. Das Institutsgebäude befindet sich im Süden der Stadt, auf dem linken Ufer der Saane und ist auf Moränenboden aufgebaut. Auf der von der Ansaugestelle abgewendeten Seite des Hauses befindet sich in ungefähr 400 m Entfernung ein zum Ufer der Saane absteigender Wald. Das Physikalische Laboratorium befindet sich in 630 m Seehöhe.

Die Tabelle A (s. S. 185—189) enthält die für jeden Beobachtungstag gefundene RaEmmenge und die meteorologischen Faktoren von 4 Tagen vor dem Versuche. Die Angaben über die meteorologischen Faktoren sind den Aufzeichnungen der 1,5 km von unserem Beobachtungsort entfernten meteorologischen Station entnommen. Die Messungen wurden dort täglich um $7^1/_2{}^h$, $1^1/_2{}^h$ und $9^1/_2{}^h$ ausgeführt.

Bei unseren Tabellen B (s. S. 189) und C (s. S. 190), die die Abhängigkeit der RaEmmenge von der Richtung und Stärke des Windes angeben sollen, wurden die Mittel der einzelnen Monate genommen, und dies aus dem Grunde, weil gewisse meteorologische Faktoren, die in einzelnen Jahresperioden von ausschlaggebender Bedeutung für RaEmmenge sind, in anderen Perioden vollständig ausbleiben. Wir können in den einzelnen Perioden von 4 Tagen, die der Messung unmittelbar vorangehen, die Winde mit S- und SW-Richtung einerseits und diejenigen mit N- und NE-Richtung andererseits nach ihrer Stärke übersichtlich summieren, indem wir die Windstärke des Windes mit dem Index 0 gleich 0, diejenige des Windes mit dem Index 1 gleich 1, . . . des Windes mit dem Index 3 gleich 3 schreiben. Der Einfluß einer bestimmten Windrichtung und Stärke auf die RaEmmenge ist natürlich größer kurz vor der Messung als 3 Tage vorher; diesem Umstande haben wir Rechnung getragen, indem wir die Windstärken der zwei letzten Tage mit 2 multiplizierten. Die so erhaltene Summe ist in der Tabelle B, als Summe der „Windstärke in bezug auf RaEmgehalt", bezeichnet.

Aus der Tabelle B können wir entnehmen, daß in den Monaten Januar, Februar, Mai und Oktober 1917 eine deutliche Abhängigkeit des RaEmgehaltes der Atmosphäre von der Windrichtung sich nachweisen ließ in der Weise, daß bei vorherrschenden S-, hauptsächlich SW-Winden, in der Periode von 4 Tagen, die RaEmmenge geringer ist als bei vorherrschenden N-, hauptsächlich NE-Winden. In den Monaten Juni, Juli und August herrschten SW- gegenüber den *NE*-Winden so stark vor, daß keine Vergleiche angestellt werden konnten.

Wir betrachten eine Periode von 4 Tagen als nicht stürmisch, wenn die Summe des Indizes der „Windstärken in bezug auf RaEmgehalt" kleiner ist als 14, d. h. der Mittelwert aller „Windstärken in bezug auf RaEmgehalt". Aus der Tabelle C ergibt sich, daß im Januar, Februar, Mai und Juni während stürmischen Perioden weniger RaEm als bei nicht stürmischen Perioden zu verzeichnen war. Die Messungen von Juli und August haben wir nicht mitgezählt, weil diese Zeit ausschließlich aus stürmischen Perioden bestand.

Am deutlichsten zeigt die Messung vom 22. Juni, wie nach starkem Regen und starkem Wind die RaEmmenge sehr gering ist. Die 3 Versuche von 25., 27. und 29. d. M. zeigen uns vermehrte RaEmmenge nach kleineren Niederschlagsmengen und geringerer Windstärke. Die Messung vom 16. August zeigt wieder einen kleinen Wert nach vorausgegangenem starken Regen und starken Winde.

Tabelle A.

Tag d. J. 1917	Barometerstand auf 0° C	Regenmenge in mm	Mittlere Regenmenge	Windstärke und Richtung	RaEm in cm³ $\times 10^{18}$ Curie	Bemerkungen
8. Jan.	692,0			SW_1 SW_2 E_1		Die mit Sternchen versehenen Zahlen der RaEmmenge beziehen sich auf die Messungen mit der Kohle, sonst auf jene mit der flüssigen Luft. Die Versuche mit der flüssigen Luft sind nachmittags ausgeführt worden (180 Liter). Im allgemeinen ist durch die Kohle 11 Stunden lang während des Tages durchgesaugt worden, selten während der Nacht.
9. „	686,6	16,5		SW_2 SW_2 SW_2		
10. „	691,2	2,0		SW_1 NE_0 NE_0		
11. „	698,2			SW_1 SW_1 SW_1		
11. „					121	
23. „	704,2			E_0 NE_1 NE_1		
24. „	698,7			NE_1 NE_1 NE_1		
25. „	698,9			0 E_0 S_0		
26. „	697,8			S_1 S_0 NE_2		
26. „					305	
28. „	690,9			NE_2 NE_2 NE_2		
29. „	691,7	1,3		NE_1 NE_1 NE_1		
30. „	691,0			SW_1 NE_1 N_0		
31. „	690,9	0,5		0 NE_0 NE_1		
31. „					128	
1. Febr.	697	1,6		NE_1 NE_1 SW_2		
2. „	694,8			SW_0 SW_0 0		
2. „					185	
4. „	698,1			SW_1 SW_0 SW_1		
5. „	697,5	1,0		SW_1 SW_0 SW_0		
6. „	695,9	11,1		NE_2 NE_1 NE_1	2 Ver-	
7. „	697,7			NE_2 NE_3 NE_3	suche:	
7. „					121;121	
9. „	704,7			0 NE_1 SW_1		
10. „	704,1			SW_1 SW_0 SW_1		
11. „	701,2			0 SW_0 SW_1		
12. „	697,2	0,6		SW_2 SW_2 0		
12. „					97	
13. „	702,1			SW_1 N_1 NE_0		
14. „	704,2			NE_0 NE_0 N_1		
15. „	705,5			S_1 SW_1 SW_1		
16. „	706,4			SW_0 0 SW_1		
16. „					167	
18. „	706,2	1,7		SW_1 SW_1 NE_1		
19. „	704,8			SW_1 SW_0 SW_1		
20. „	705,3			SW_1 SW_1 0		

Tabelle A.

Tag d. J. 1917	Barometerstand auf 0° C	Regenmenge in mm	Mittlere Regenmenge	Windstärke und Richtung	RaEm in cm³ × 10¹⁸ Curie	Bemerkungen
21. Febr.	700,0	1,0		SW_2 SW_1 SW_1		
21. „					72	
23. „	707,2	0,8		NE_1 NE_1 0		
24. „	709,8			SW_1 N_1 S_1		
25. „	710,2			S_1 SW_0 S_1		
26. „	708,5			SW_1 0 S_1		
26. „					132	
1. Mai	705,2			S_1 NE_2 E_1		
2. „	706,5			E_1 NE_2 NE_0		
3. „	706,0			SE_1 NE_2 NE_1		
4. „	704,8			SW_0 N_0 S_1		
3/4. „					109*	
5. „	702,9			S_0 0 SW_1		
6. „	700,9			SW_1 N_1 NE_2		
7. „	701,8	1,7		NE_0 N_1 N_0	2 Ver-	
8. „	700,4	6,3		SW_1 SW_2 SW_2	suche:	
7. „					144;156	
7/8. „					166*	
12. „	705,2			S_0 NE_1 SW_1		
13. „	706,2			SW_1 N_1 SW_0		
14. „	705,8			S_1 W_2 S_1		
15. „	704,1	5,7		0 E_1 0		
14. „					90*	
14/15. „					69*	
19. „	697,3			N_1 NE_1 SW_1		
20. „	695,6			SW_0 SW_1 SW_1		
21. „	698,4	0,1		SW_0 N_1 SW_1		
22. „	700,9	11,0		SW_1 SW_1 S_1		
22. „					90*	
23. „	705,6	7,5		N_1 N_1 SW_0		
24. „	709,3			SW_1 N_1 0		
25. „	711,2			N_1 N_1 N_0		
26. „	708,7			SW_0 N_1 N_0		
25/26. „					109*	
1. Juni	706,9	6,8		S_0 W_1 SW_1		

Tabelle A.

Tag d. J. 1917	Barometerstand auf 0° C	Regenmenge in mm	Mittlere Regenmenge	Windstärke und Richtung	RaEm in cm³ $\times 10^{18}$ Curie	Bemerkungen
2. Juni	708,6	0,2		SW_1 W_1 SW_1		
3. „	712,3			SW_0 N_1 NE_1		
4. „	710,4	0,2		E_1 NE_1 0		
4. „					103*	
5. „	708,1			SW_1 NE_1 S_1		
6. „	708,0	0,3		S_1 E_1 SW_2		
7. „	708,0			SW_0 E_1 SW_1		
8. „	707,0	1,0		SW_1 NE_1 SW_0		
8. „					82*	
9. „	706			NE_0 N_1 0		
10. „	705,8			S_0 W_1 SW_0		
11. „	704	3,0		SW_0 0 SW_0		
12. „	703,2	3,0		SW_1 SW_1 0		
12. „					131*	
16. „	708,7			SW_1 NW_1 0		Mittlere Regenmenge zwischen 29. Mai und 29. Juni 3,1 mm
17. „	708,5			SW_1 SW_1 NW_1		
18. „	706,7			SW_1 W_1 SW_1		
19. „	703,2			SW_1 N_1 SW_{1-2}		
19. „					102*	
20. „	700,3			N_1 N_1 SW_1		
21. „	703,8	10,6		SW_1 N_1 SW_2		
22. „	704,3	29,6		SW_3 SW_3 SW_0		
22. „					54*	
23. „	707,1	3,5	zwischen	SW_1 SW_2 SW_0		
24. „	707,1	0,4	21. VI.	N_1 N_1 SW_1		
25. „	708,9		u. 24.	SW_1 SW_1 SW_1		
25. „			11		86*	
26. „	708,1		zwischen	SW_0 SW_2 SW_0		
27. „	707,0	2,1	21. u. 27.	SW_0 N_1 SW_0		
27. „			5,7		129*	
28. „	705,0	0,6	zwischen	S_0 E_1 SE_1		
29. „	703,6	2,5	21. u. 29.	0 SW_1 0		
29. „			4,9		160*	
9. Juli	701,8	14,3	zwischen	SW_1 SW_2 SW_2		
10. „	702,0	7,0	9. VII.	SW_2 SW_2 SW_1		

Tabelle A.

Tag d. J. 1917	Barometerstand auf 0° C	Regenmenge in mm	Mittlere Regenmenge	Windstärke und Richtung			RaEm in cm³ $\times 10^{18}$ Curie	Bemerkungen
11. Juli	707,7	7,3	u.12.VII.	SW_1	W_1	W_1		
12. „	710,4		7	S_0	NE_1	NE_0		
12. „							142	
14. „	709,0		zwischen	SW_1	SW_1	SW_1		Mittlere Re-
15. „	706,0		16. u. 17.	SW_2	SW_2	0		genmenge zwi-
16. „	707,1	6,0	6,7	SW_1	NE_1	W_1		schen 4. Juli
17. „	706,5	7,5		SW_0	SW_0	SW_1		und 19. Juli
17. „							237*	5,2 mm
18. „	708,2	4,6	zwischen	SW_1	W_1	W_1		
19. „	708,8		17. u. 19.	SW_1	W_2	SW_1		
19. „			3				175*	
3. Aug.	701,9	2,3	zwischen	SW_1	SW_1	SW_1		
4. „	70',6	0,4	30. Juni	SW_1	SW_2	SW_2		
5. „	702,8	0,8	u. 6.Aug.	SW_1	N_1	0		
6. „	702,2	5,6	13,5	S_1	N_1	SW_1		
6. „							91*	
			zwischen				2 Ex-	Am 9. August
7. „	701,3	1,6	30. Juli	S_1	NE_1	SW_1	peri-	ist der Adsorp-
8. „	700,7	2,0	bis	SW_1	N_1	SW_1	mente:	tionskoeffizient
9. „	699,5		9. Aug.	SW_0	N_0	SW_2	118,5*	der Kohle be-
9. „			11,2				164	stimmt worden,
10. „	703,1	18,4	zwischen	SW_1	SW_2	SW_2		u. zw. 164:118,5
11. „	703,9	0,3	10. Aug.	SW_1	SW_2	SW_1		= 1:0,72.
12. „	703,6	18,8	und	N_1	N_1	0		Mittlere Re-
13. „	702,4	0,3	13. Aug.	SW_0	N_1	SW_1		genmenge zwi-
13. „			12				132*	schen 30. Juli
			zwischen					und 16. August
14. „	700,8	0,6	30. Juli	SW_1	SE_1	SW_2		8,8 mm
15. „	702,8	6,9	bis	SW_2	SW_3	SW_2		
16. „	704,9	2,9	16. Aug.	SW_1	SW_1	SW_1		
16. „			8,8				64*	
16.Oktbr.	709,5	1,3		0	N_1	0		
17. „	705,0			0	0	0		
18. „	703,3			SW_1	0	SW_1		
19. „	704,8	6,4		SW_1	SW_1	SW_1		
19. „							122*	

Tabelle A.

Tag d. J. 1917	Barometerstand auf 0° C	Regenmenge in mm	Mittlere Regenmenge	Windstärke und Richtung	RaEm in cm³ × 10^{18} Curie	Bemerkungen
20. Oktbr.	708,7	5,2		NE_0 NE_2 NE_2		
21. „	709.4			NE_1 NE_2 NE_0		
22. „	710,4			W_0 N_1 SW_1		
22. „					218*	
23. „	704,3	13,3		SW_1 SW_1 SW_2		
24. „	698,2			SW_1 N_2 SW_2		
24. „					91*	

Tabelle B.

Tag	Windstärke der Periode von 4 Tagen			RaEm
	zusammen	S	N	
11. Januar	16	15	0	121
12. Februar	14	13	1	97
16. „	9	7	2	167
21. „	15	14	1	72
26. „	11	8	3	132
Mittel	13	**11**	2	**118**
26. Januar	7	2	5	305
31. „	13	2	11	128
2. Februar	11	5	6	185
7. „	21	3	18	121
Mittel	13	3	**10**	**185**
14. Mai	14	6	4	90
14.—15. „	16	8	4	69
22. „	13	9	4	90
Mittel	14	**8**	4	**83**
3.—4. Mai	15	3	10	109
7. „	12	4	8	144, 156
7.—8. „	9	4	5	166
25.—26. „	11	2	9	109
Mittel	12	3	**8**	**137**

Tabelle B.

Tag	Windstärke der Periode von 4 Tagen			RaEm
	zusammen	S	N	
19. Oktober	9	8	1	122
22. „	15	3	12	218
24. „	19	11	8	91
8. Juni	15	9	3	82
12. „	6	4	1	131
19. „	15	9	4	102
22. „	27	22	5	54
25. „	19	15	4	86
27. „	12	8	4	129
29. „	9	6	1	160
Mittel	15	10	3	106
4. Juni	13	3	6	103
12. Juli	18	12	2	142
17. „	13	8	3	237
19. „	16	6	1	189
Mittel	16	9	2	189
6. August	16	12	4	91
9. „	12	8	4	164
13. „	15	9	6	132
16. „	24	23	1	64
Mittel	17	13	4	113

Tabelle C.

Stürmisch		Nicht stürmisch	
Tag	RaEm	Tag	RaEm
11. Januar	121	26. Januar	305
7. Februar	121	31. „	128
12. „	97	2. Februar	185
21. „	72	16. „	167
		26. „	132
Mittel	103	Mittel	183

Tabelle C.

Stürmisch		Nicht stürmisch	
Tag	RaEm	Tag	RaEm
3.—4. Mai	109	7. Mai	144
14. „	90	7.—8. „	166
14.—15. „	69	22. „	90
		25.—26. „	109
Mittel	89	Mittel	127
8. Juni	82	4. Juni	103
19. „	102	12. „	131
22. „	54	27. „	129
25. „	86	29. „	160
Mittel	81	Mittel	131
12. Juli	142	17. Juli	237
19. „	189		
Mittel	165		
6. August	91	9. August	164
13. „	132		
16. „	64		
Mittel	99		

Die Zunahme der RaEmmenge im Monat Juli im Vergleich mit der im Monat Juni, wo wir eine kleinere Regenmenge zu verzeichnen hatten (vom 29. Mai bis zum 29. Juni 3,1 mm) ist der intensiveren Sonnenstrahlung entsprechend trotz einer mittleren täglichen Regenmenge von 5 mm vom 4. Juli bis zum 19. d. M.

Im August zeigen die geringeren RaEmmengen eine deutliche Abhängigkeit von den großen Niederschlagsmengen vom 30. Juli bis zum 16. August 8,8 mm.

Daß die Menge der RaEm bei SW- geringer ist als bei NE-Winden läßt sich nach unserer Ansicht dadurch erklären, daß die hiesigen *SW*-Winde über hohe Gebirgszüge zu uns gelangen und deshalb an RaEm arm sind, während umgekehrt *NE*-Winde über tief liegendes Flachland hinstreifend reichlichere RaEm mitführen.

Den Einfluß der Windstärke auf die RaEmmenge in den niederen Luftschichten kann man sich dahin deuten, daß dieselbe die in der Tiefe reichlicher vorhandene RaEm in größere Höhen trägt. Starke Winde werden dies in erhöhterem Maße bewirken als schwache.

Den Einfluß von Regen und Sonnenstrahlung auf die RaEmmenge können wir so auffassen, daß der Regen gewissermaßen die Poren des Bodens verstopft, die Sonnenstrahlen aber den feuchten Boden auflockern.

Zwischen Winter und Sommer fanden wir gar keine Unterschiede in der RaEmmenge, obwohl im Winter der Boden von einer Eiskruste und einer Schneedecke bedeckt ist und die Sonne den Boden kaum erwärmen konnte. Ähnliches hat auch Eve (14) in Montreal beobachtet. Starke Barometerstürze waren im Winter zu verzeichnen, im Sommer aber nicht. Einen direkten Beweis dafür, daß Barometerstürze saugende Wirkung auf die Bodenluft ausüben, wie Mache und Rimmer (22) bewiesen haben, konnte ich nicht erbringen, weil die Messungen in zu weiten Intervallen erfolgten.

Zusammenfassend können wir sagen, daß die Menge der RaEm in der Atmosphäre (in Freiburg) abhängt: 1. von der Windrichtung, 2. von der Windstärke, 3. von der Sonnenstrahlung und 4. von der Regenmenge. Messungen über Emanationsgehalt der Bodenluft und über Ionisation in der Nähe des Erdbodens haben zu ähnlichen Resultaten geführt. Näheres darüber ist in der Dissertation selbst zu finden.

Die Resultate der Emanationsmessungen verschiedener Beobachter von verschiedenen Orten sind, nach Meyer und Schweidler (24) in der folgenden Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4.

Autor	Ort	Zeit	Methode der Beobachtung	Zahl der Beobachtung	Em.-Gehalt in $10^{-18}\frac{\text{Curie}}{\text{cm}^3}$ Mittel	Max.	Min.
A. S. Eve	Montreal	1907/80	Kohle	41	60	127	18
J. Satterly	Cambridge (Engl.)	1908	„	8	88		
„	„	1908	fl. Luft	21	124		
„	„	1909/10	Kohle	58	105	350	35
G.C. Ashman	Chicago	1908	fl. Luft	6	95	200	45
J. R. Wright u. O.F. Smith	Manila (Meeres-Niveau)	1912/13	Kohle	21	82,5	154	42
„	M. Pauai (J. Luzon, 2460 m)	1913	„	10	19,2	34	8
„	Manila	1913/14	„	29	63,4	145	14
P. J. Olujić	Freiburg (Schw.) 630 m	1917	fl. Luft	14	131	305	54
„	„	1917	Kohle	22			

Eve findet im Mittel 60×10^{-18} Curie/cm³, Satterly 105×10^{-18}, Ashman 95×10^{-18}, Wright und Smith bei Messungen in Manila 73×10^{-18}, auf dem M. Pauai $19{,}2 \times 10^{-18}$ Curie/cm³. Der Mittelwert aus unseren Messungen ist 131×10^{-18}, der kleinste 54×10^{-18} und der höchste Wert 305×10^{-18} Curie/cm³. Unser Mittelwert ist der größte bis jetzt beobachtete, was damit zusammenhängen dürfte, daß wir hier in Freiburg auch im Boden größere Mengen RaEm gefunden haben als andere Autoren an ihren Beobachtungsstellen.

Die Abhängigkeit der RaEmmenge in der Atmosphäre von meteorologischen Faktoren, wie sie schon früher Satterly in Cambridge, Wright und Smith in Manila festzustellen versuchten, ist (ausgenommen die Windrichtung, die bei zuletzt genannten Autoren keinen Einfluß zeigte) im wesentlichen die gleiche, die wir hier gefunden haben, d. h. bei zunehmendem Regen und wachsender Windstärke vermindert sich der RaEmgehalt und umgekehrt.

Wie oben festgestellt, hängt der Emanationsgehalt der Atmosphäre hier in Freiburg von Windrichtung und Stärke, Bodenfeuchtigkeit und Sonnenbestrahlung ab, dagegen ergibt sich kein Zusammenhang mit der allgemeinen Wetterlage.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit wurde die Anwendungsmöglichkeit der Absorptionsmethode diskutiert; Versuche beschrieben, die mit Kokosnußkohle gemacht wurden, und Versuche bei Satterly, Wright und Smith beleuchtet; eine Vereinfachung der Kondensationsmethode durch Verwendung eines neuen Kondensationsgefäßes angegeben.

Es sind die Resultate von Messungen der RaEmmenge in der Atmosphäre in verschiedenen Jahreszeiten angegeben, die sowohl nach der Adsorptionsmethode als auch mit der Kondensationsmethode ausgeführt worden sind. Es ist eine Abhängigkeit der RaEmmenge in Freiburg (i. d. Schweiz) von der Windrichtung und Stärke, Sonnenbestrahlung und der Regenmenge gefunden worden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Prof. A. Gockel unternommen und in seinem Laboratorium für kosmische Physik der Universität Freiburg (i. d. Schweiz) ausgeführt. Es sei ihm auch an dieser Stelle für die vielen Ratschläge und das Interesse, mit dem er das Fortschreiten der Arbeit verfolgte, der innigste Dank ausgesprochen.

Literatur.

1. G. C. Ashman, Sill. Journ. (4), 26, 119, 1908.
2. J. L. Baerwald, Dissertation, Freiburg (Breisgau), 1906.
3. E. Bandl, Phys. Ztschr. **17**, 193, 1916.
4. O. Boudouard, Ann. Chim. Phys. (7) 24, 79.
5. O. Boudouard, Bull. soc. chim. (3) 21, 465.
6. R. W. Boyle, Phil. Mag. (6) **17**, 389, 1909.
7. W. H. Bragg, Phil. Mag. (6) **13**, 333, 1907.
8. L. Bunzl, Wien. Ber. **115**, 21, 1906.
9. P. Curie u. A. Debierne, C. R. 132, 770, 1901.
10. Duane u. Laborde, Radium **7**, 162, 1910.
11. H. Ebert, Sitzungsber. Akademie München 33, 136, 1903.
12. A. S. Eve, Phil. Mag. (6) **10**, 98, 1905.
13. A. S. Eve, Phil. Mag. (6) **14**, 724, 1907.
14. A. S. Eve, Phil. Mag. (6) **16**, 622, 1908.
15. L. Flamm, Phys. Ztschr. **14**, 1122, 1913.
16. A. Gockel, N. Denkschriften d. Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft Bd. 53, S. 3, 43.
17. F. Harms, Phys. Ztschr. **5**, 47, 1904.
18. E. Henriot, Radium **5**, 43, 1908.
19. R. Hofmann, Phys. Ztschr. **6**, 337, 1905.
20. M. Kofler, Phys. Ztschr. **9**, 6, 1908.
21. K. W. Kohlrausch, Phys. Ztschr. **13**, 1195, 1912.
22. H. Mache u. T. Rimmer, Phys. Ztschr. **7**, 617, 1906.
23. St. Meyer, Wien. Ber. **122**, 1281, 1913.
24. St. Meyer u. E. v. Schweidler, Radioaktivität, Teubner, 1916.
25. Mohr, Ann. Phys. 51, 549, 1916.
26. H. Rausch v. Traubenberg, Phys. Ztschr. **5**, 130, 1904.
27. E. Rutherford u. Soddy, Phil. Mag. (16) **5**, 561, 1903.
28. E. Rutherford, Nature **74**, 634, 1906.
29. E. Rutherford, Manch. Proc. 53, 38, 1908.
30. J. Salpeter, Wien. Ber. **118**, 1197, 1909; **119**, 108, 1910.
31. I. Satterly, Phil. Mag. (6) **16**, 584, 1908.
32. I. Satterly, Phil. Mag. (6) **20**, 1, 8, 28, 36, 783, 1910.
33. H. W. Schmidt, Phys. Ztschr. **6**, 561, 1905.
34. E. Schrödinger, Wien. Ber. **122**, 2033, 1913.
35. I. R. Wright u. O. F. Smith, Phys. Ztschr. **15**, 31, 36, 37, 1914.
36. I. R. Wright u. O. F. Smith, Philip. J. Science, Febr. 51, 63, 1914.
37. I. R. Wright u. O. F. Smith, Phys. Rev. (2) **5**, 459, 461, 1915.
38. Th. Wulf, Phys. Ztschr. **8**, 246, 1907.

(Eingegangen 31. Januar 1918.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

F. M. Bishop, The ionization potential of electrodes in various gases. Phys. Rev. **10**, 244—252, 1917.

B. Davis and **F. S. Goucher,** Ionization and excitation of radiation by electron impact in mercury vapor and hydrogen. Phys. Rev. **10**, 101 bis 115, 1917.

M. Ernst, Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **17**, 35—48, 68—79, 1917.

J. A. Gilbreath, Ionization of potassium vapor by ordinary light. Phys. Rev. **10**, 166—170, 1917.

G. Hertz, Über den Energieaustausch bei Zusammenstößen zwischen langsamen Elektronen und Gasmolekülen. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268 bis 288, 1917.

F. Horton, The application of thermionic currents to the study of ionization by collision. Phil. Mag. **34**, 461—477, 1917.

H. Piwnikiewicz, Experimentelles zur Lumineszenz und Ionisation des Quecksilberdampfes. Krak. Anz. 1914, 319—334.

R. W. Wood and **S. Okano,** On the ionizing potential of sodium vapor. Phil. Mag. **34**, 177—184, 1917.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

F. M. Bishop, The ionization potential of electrodes in various gases. Phys. Rev. **10**, 244—252, 1917.

H. T. Booth, Distribution of potential in a corona tube. Phys. Rev. **10**, 226—244, 1917.

A. Jachan, Quantitative Untersuchung des Kathodenfalles der Glimmentladung beim Einfallen fremder Kathodenstrahlen. 40 S. Diss. Berlin 1916.

J. E. Lilienfeld, Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. (Die Doppelschicht im Auftreffpunkt der Kathodenstrahlen.) Ber. u. Verh. Leipz. Ges. d. Wiss. **69**, 45—56, 1917.

W. Mathiesen, Neue Untersuchungen des Lichtbogens unter Druck. Elektrot. Ztschr. **38**, 573—575, 1917.

P. Neubert, Bemerkung über die geschichtete positive Glimmentladung. Ann. d. Phys. **53**, 492—496, 1917.

D. L. Rich, Oscillatory spark discharges between unlike metals. Phys. Rev. **10**, 140—155, 1917.

F. Rother, Untersuchungen über den Elektrizitätsübergang bei ultramikroskopischen Kontaktabständen und die Elektronenatmosphären der Metalle. 49 S. Diss. Leipzig 1914.

E. Rumpf, Über Ionisationsmessungen im Geißlerrohr. Ann. d. Phys. **53**, 373—408, 1917.

F. Skaupy, Druckdifferenzen in gleichstromdurchflossenen Edelgasröhren. Verh. D. Phys. Ges. **19**, 264—267, 1917.

M. Toepler, Über den inneren Aufbau von Gleitbüscheln und die Gesetze ihrer Leuchtfäden. Ann. d. Phys. **53**, 217—234, 1917.

3. Elektrische Strahlen.

N. Akesson, Über die Geschwindigkeitsverluste bei den langsamen Kathodenstrahlen und über deren selektive Absorption. Lunds Arsskr. **12**, Nr. 11, 46 S. 1916.

F. M. Bishop, The ionization potential of electrodes in various gases. Phys. Rev. **10**, 244—252, 1917.

R. Malmström, Zur Theorie der Versuche von Kaufmann und Bucherer über β-Strahlen. Phys. Ztschr. **19**, 43—47, 1918.

4. Die Ionen in Metallen.

B. Beckman, On the Hall effect and the change of the electric resistance in a transverse magnetic field at low temperatures, down to the melting point of hydrogen. Onnes Comm. Leiden, Suppl. No. 40 to Nos. 145 bis 156, 66 S., 1915.

C. Benedicks, Sur l'effet thermoélectrique par étranglement dans le cas du mercure. C. R. **165**, 426—428, 1917.

G. Borelius, Über die thermoelektrischen Erscheinungen als Mittel zur Analyse der metallischen Mischkristalle und über den Ursprung der Thermoelektrizität. Ann. d. Phys. **53**, 615—628, 1917.

G. Borelius u. **A. E. Lindh,** Widerstand, Peltierwärme und elektrische Nachwirkung außerhalb und in einem Magnetfelde, besonders im kristallinischen Wismut. Ann. d. Phys. **53**, 97—137, 1917.

G. L. Gray, Der elektrische Widerstand und der Temperaturkoeffizient von Kupfer-, Nickel- und Manganlegierungen. Elektrochem. Zeitschr. **23**, 171—173; **24**, 27—30; 51—53; 78—80, 1917.

R. W. King, The electrical conductivity of sputtered films. Phys. Rev. **10**, 291—300, 1917.

H. K. Onnes, Further experiments with liquid helium. *I.* The imitation of an Ampère molecular current or of a permanent magnet by means of a supra-conductor. Onnes Comm. Leiden No. 140, 9—18, 21—23, 1914.

H. K. Onnes, Further experiments with liquid helium. *L.* The persistence of currents without electromotive force in supra-conducting circuits. (Continuation of *I.*) Onnes Comm. Leiden, No. 141, 15—21, 1914.

H. K. Onnes and **K. Hof,** Further experiments with liquid helium. *N.* Hall-effect and the change of resistance in a magnetic field. X. Mea-

surements on cadmium graphite, gold, silver, bismuth, lead, tin and nickel, at hydrogen and helium temperatures. Onnes Comm. Leiden, No. 142, 13—21, 1914.

D. Reichinstein, Beitrag zur Kenntnis der Vorgänge in der lichtempfindlichen Selenzelle. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17**, 16—33, 1917.

5. Ionisation in Elektrolyten.

E. Branly, Conductibilité électrique du mica. C. R. **165**, 450—455, 1917.

H. J. M. Creighton, Elektrolytische Dissoziation in nichtwässerigen Lösungen. Journ. Franklin Inst. **182**, 745—760, 1916.

A. Johnsen, Kohäsion, Leitvermögen und Kristallstruktur. Münch. Ber. 1917, 75—82.

H. H. Poole, On the temperature variation of the electrical conductivity of mica. Phil. Mag. **34**, 195—209, 1917.

W. Stuckgold, Solubilité et dissociation de quelques électrolytes dans l'éthyluréthane. Journ. chim. phys. **15**, 502—516, 1917.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

H. R. Kruyt, Neuere Untersuchungen über kapillarelektrische Erscheinungen im Zusammenhang mit der Kolloidchemie. Chem. Weekblad **14**, 766—776, 1917.

V. Polara ed **A. Maresca,** Sul doppio stato elettrico al contatto del mercurio con liquidi organici debolmente conduttori. Nota I. Lincei Rend. **26**, 91—94, 1917. Nota II. Ebenda 122—127, 1917.

A. Smits, Elektromotorische Gleichgewichte und die Erscheinungen der Polarisation und der Passivität. Chem. Weekblad **14**, 850—879, 1917.

A. Smits and **C. A. L. de Bruyn,** On the electrochemical behaviour of nickel. Proc. Amsterdam **20**, 394—403, 1918.

J. Stock, Beiträge zur Kenntnis der elektrischen Endosmose. Krak. Anz. 1914, 95—106.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

H. Bateman, Some fundamental concepts of electrical theory. Phil. Mag. **34**, 405—423, 1917.

L. Flamm, Die charakteristischen Maßzahlen für das Elektron in Verknüpfung mit den Strahlungskonstanten. Phys. Ztschr. **18**, 515—521, 1917.

K. Glitscher, Spektroskopischer Vergleich zwischen den Theorien des starren und des deformierbaren Elektrons. 31 S. Diss. München 1917.

J. Kroo, Zur Theorie der Intensitätsverteilung innerhalb der Absorptionslinien. Krak. Anz. 1916, 507—524.

J. Parankiewicz, Größen und elektrische Ladungen von kleinen Schwefel-, Selen- und Quecksilberkugeln, bestimmt aus deren Fallgeschwindigkeit und Farbe. Phys. Ztschr. **18**, 567—574.

J. Parankiewicz, Der kritische Weg zur Feststellung der Existenz einer

Atomistik der Elektrizität. (Erörtert an Ölkügelchen.) Ann. d. Phys. **53**, 551—568, 1917.

M. Planck, Zur Theorie des Rotationsspektrums. (Zweite Mitteilung.) Ann. d. Phys. **53**, 241—256, 1917.

A. Sommerfeld, Zur Quantentheorie der Spektrallinien, Ergänzungen und Erweiterungen. Münch. Ber. 1916, 131—182.

A. Sommerfeld, Zur Quantentheorie der Spektrallinien. Intensitätsfragen. Münch. Ber. 1917, 83—109.

A. Sommerfeld, Die Drudesche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modells und die Konstitution von H_2, O_2 und N_2. Ann. d. Phys. **53**, 497—550, 1917.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

J. R. Ashworth, Remarks on Miss Bruins communication. Phil. Mag. **34**, 381—382, 1917.

E. Bruins, On the application of van der Waals equation of state to magnetism. Phil. Mag. **34**, 380—381, 1917.

K. Großmann, Einige physikalische Eigenschaften des kolloiden Eisens. 64 S. Diss. Erlangen 1916.

R. Jaeger, Die Dielektrizitätskonstante fester Körper bei verschiedenen Wellenlängen. Ann. d. Phys. **53**, 409—460, 1917.

W. John, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft. 54 S. Diss. Leipzig 1916.

A. W. Smith, Demagnetization of iron. Phys. Rev. **10**, 284—290, 1917.

Th. Wereide, Das Magneton als Funktion der Planckschen Konstante. Ann. d. Phys. **53**, 574, 1917.

S. R. Williams, Comparative studies of magnetic phenomena. VIII. A study of the Joule and Wiedemann magnetostrictive effects in the same specimens of nickel. Phys. Rev. **10**, 129—139, 1917.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

H. Großmann u. M. Wreschner, Über Drehungsumkehrung und anomale Rotationsdispersion. Journ. f. prakt. Chem. **96**, 125—165, 1917.

F. M. Jaeger, Investigations into Pasteur's principle of the connection between molecular and crystallonomical dissymmetry. III. Racemic and optically active complex salts of trivalent rhodium. Proc. Amsterdam **20**, 244—262, 1917.

F. M. Jaeger, Investigations into Pasteur's principle of the connection between molecular and crystallonomical dissymmetry. IV. Racemic and optically active complex salts of rhodium-tri-oxalic acid. Proc. Amsterdam **20**, 263—279, 1917.

F. Kehrmann u. M. Sandor, Über Chinonimid-Farbstoffe VII. Über die Spektren der einfachen Azoxin-Farbstoffe. Chem. Ber. **50**, 1667 bis 1673, 1917.

F. Kehrmann u. M. Sandor, Über Chinonimid-Farbstoffe. VIII. Neue

ergänzende Beobachtungen über die Absorptionsspektren der einfachsten Azothionium-Verbindungen. Chem. Ber. 50, 1673—1682, 1917.

F. Kehrmann u. **M. Sandor,** Über Chinonimid-Farbstoffe. IX. Absorptionsspektren der einsäurigen Salze von Phenylderivativen des 3,6-Diaminophenozoxoniums. Chem. Ber. **50,** 1682—1683, 1917.

H. Kohn, Die Lichtstärke des schwarzen Körpers in Hefnerkerzen und die Strahlungskonstanten der Glühlampenkohle. Ann. d. Phys. **53,** 320 bis 336, 1917.

A. K. Macbeth and **A. W. Stewart,** The absorption spectra of substances containing conjugated and unconjugated systems of triple bonds. Journ. Chem. Soc. **111,** 829—841, 1917.

D. B. Meek, The absorption spectra of some polyhydroxyanthraquinone dyes in concentrated sulphuric acid solution and in the state of vapor. Journ. Chem. Soc. **111,** 969—988, 1917.

W. J. H. Moll and **L. S. Ornstein,** Contribution to the research of liquid crystals. II. Influence of the temperature on the extinction: further experiments upon the influence of the magnetic field. Proc. Amsterdam **20,** 210—217, 1917.

L. K. Oppitz, Optical constants of the binary alloys of silver with copper and platinum. Phys. Rev. **10,** 156—165, 1917.

F. Stumpf, Doppelbrechung und optische Aktivität flüssig-kristallinischer Substanzen. Jahrbuch. d. Rad. u. El. **15,** 1—64, 1918.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

B. C. Goss, Production of light at low temperatures by catalysis with metal and metallic oxide hydrosols. J. Biol. Chem. **31,** 271—279, 1917.

E. N. Harvey, Bioluminescence. VIII. Mechanism of the production of light during the oxidation of pyrogallol. J. Biol. Chem. **31,** 311—336, 1917.

H. Kauffmann, Über die Fluoreszenz der Cyanverbindungen. Chem. Ber. **50,** 1614—1623, 1917.

P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. 2. Teil. Messungen der Ausleuchtung und Tilgung. Sitzungsber. Heidelb. Akad. 1917, 7. Abh., 33 S.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

G. A. Anslow und **J. T. Howell,** The triplet series of radium. Proc. Nat. Acad. **3,** 409—412, 1917.

M. Belke, Das Bogenspektrum des Wolframs nach J. A. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 132—142, 1917.

J. B. Brinsmade and **E. C. Kemble,** The occurrence of harmonics in the infra-red absorption spectra of diatomic gases. Proc. Nat. Acad. **3,** 420—425, 1917.

B. Davis and **F. S. Goucher,** Ionization and excitation of radiation by electron impact in mercury vapor and hydrogen. Phys. Rev. **10,** 101 bis 115, 1917.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Gadoliniums. Wien. Ber. **125,** 1467 bis 1535, 1916.

A. Hagenbach u. **W. Frey,** Spektroskopisches über elektrodenlose Ringentladung durch elektrische Schwingungen. Phys. Ztschr. **18,** 544—547, 1917.

G. A. Hemsalech, Note on the production of coloured flames of high luminosity for demonstration and experimental purposes. Phil. Mag. **34,** 243—245, 1917.

G. A. Hemsalech, On the origin of the line spectrum emitted by iron vapor in the explosion region of the air-coal gas flame. Phil. Mag. **34,** 221—242, 1917.

H. Jesewski, Das Bogenspektrum des Tantals nach J. A. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 79—96, 1917.

St. Loria u. **J. Patkowski,** Untersuchungen über die Dispersion des Lichtes in Gasen. III. Ammoniak. Krak. Anz. 1915, 494—508.

P. W. Merrill, Wave-lengths of the stronger lines in the helium spectrum. Chem. News **116,** 130—133, 1917.

T. R. Merton and **J. W. Nicholson,** Phenomena relating to the spectra of hydrogen and helium. Phil. Trans. **217,** 237—278, 1917.

J. E. Paulson, Zur Kenntnis des *Ni*-Spektrums. Phys. Ztschr. **19,** 13—15, 1918.

H. Piwnikiewicz, Experimentelles zur Lumineszenz und Ionisation des Quecksilberdampfes. Krak. Anz. 1914, 319—334.

V. Posejpal, Über die Abhängigkeit der Refraktion der Gase vom Druck unterhalb einer Atmosphäre. I. Ann. d. Phys. **53,** 629—646, 1917.

M. Puhlmann, Messungen im Molybdänspektrum nach internationalen Normalen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 132—142, 1917.

O. W. Richardson and **C. B. Bazzoni,** The limiting frequency in the spectrum of helium, hydrogen and mercury in the extreme ultra-violet. Phil. Mag. **34,** 285—307, 1917.

A. Sommerfeld, Die Drudesche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modells und die Konstitution von H_2, O_2 und N_2. Ann. d. Phys. **53,** 497—550, 1917.

T. Takamino and **Sh. Nitta,** The spark and the vacuum arc spectra of some metals in the extreme ultra-violet. Mem. Coll. Kyoto **2,** 117 bis 135, 1917.

L. Vegard, Antwort an Herrn J. Stark. Ann. d. Phys. **53,** 569—573, 1917.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

C. Bergholm, Elektrische Doppelbrechung in binären Flüssigkeitsgemischen. Ann. d. Phys. **53,** 169—176, 1917.

W. J. H. Moll and **L. S. Ornstein,** Contribution to the research of liquid crystals. II. Influence of the temperature on the extinction; further experiments upon the influence of the magnetic field. Proc. Amsterdam **20,** 210—216, 1917.

H. Nyquist, The Stark effect in helium and neon. Phys. Rev. **10,** 226 bis 243, 1917.

T. Takamino and **U. Yoshida,** The effect of an electric field upon the spectrum lines of hydrogen. Mem. Coll. Kyoto **2**, 137—146, 1917.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

H. St. Allen, Atomic frequency and atomic number. — Frequency formulae with empirical constants. Phil. Mag. **34**, 478—487, 1917.

H. St. Allen, Electronic frequency and atomic number. Phil. Mag. **34**, 488—496, 1917.

C. G. Barkla and **M. P. White,** Notes on the absorption and scattering of X-rays and the characteristic radiations of I series. Phil. Mag. **34**, 270—285, 1917.

R. Brunetti, Spettri ad alta frequenza con lamine di salgemma cilindriche Cim. **13**, 224—240, 337—372, 1917.

E. Friman, Untersuchungen über die Hochfrequenzspektra (L-Reihe) der Elemente. Lunds Arsskr. **12**, Nr. 9, 49 S. 1916.

A. Johnsen u. **O. Toeplitz,** Über die mathematische Auswertung der Debye-Scherrerschen Röntgenspektrogramme. Phys. Ztschr. **19**, 47—55, 1918.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. (1. Teil.) Wien. Ber. **126**, 441—478, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. (2. Teil.) Wien. Ber. **126**, 683—704, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Über die harte Sekundärstrahlung der γ-Strahlen von Radium. Wien. Ber. **126**, 705—720, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der harten γ-Strahlen von Radium. Jahrb. d. Rad. u. El. **15**, 64—100, 1918.

M. Lang, Untersuchungen über die Absorption harter Röntgenstrahlen in Gasen. Ann. d. Phys. **53**, 279—319, 1917.

J. E. Lilienfeld, Die Elektrizitätsleitung im extremen Vakuum. Entstehung einer weitgehend homogenen Röntgenstrahlung. Leipz. Ber. **69**, 226—231, 1917.

J. E. Lilienfeld, Einige Messungen an Röntgenstrahlen. Fortschr. a. d. Geb d. Röntgenstr. **25**, 77—88, 1917.

N. Mortara, La caratteristica dinamica dei tubi per raggi X. Nota II. Cim. **13**, 265—270, 1917.

L. P. Otto, Die Metallprüfung mittels Röntgenstrahlen. Prometheus **28**, 613—615, 1917.

E. Regener, Über die Schärfe der Röntgenbilder und ihre Verbesserung. Münch. med. Wochenschr. 1917, 1518—1520.

C. Runge, Die Bestimmung eines Kristallsystems durch Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **18**, 509—515, 1917.

E. Rutherford, On the penetrating power of the X radiation from a Coolidge tube. Phil. Mag. **34**, 153—163, 1917.

P. Scherrer, Das Raumgitter des Aluminiums. Phys. Ztschr. **19**, 23—27, 1918.

H. Seemann, Zur Optik der Reflexion von Röntgenstrahlen an Kristallstrukturflächen. II. Ann. d. Phys. **53**, 461—491, 1917.

M. Siegbahn u. **W. Stenström**, Über die Röntgenspektren der isotopischen Elemente. Phys. Ztschr. **18**, 547—548, 1917.

M. Siegbahn et **W. Stenström**, Sur les spectres de rayons *X* des éléments isotopes. C. R. **165**, 428—429, 1917.

L. Vegard, Über die Erklärung der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 328—343, 1917.

L. Vegard, Der Atombau auf Grundlage der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 344—353, 1917.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. St. Allen, Atomic frequency and atomic number. — Frequency formulae with empirical constants. Phil. Mag. **34**, 478—487, 1917.

H. St. Allen, Electronic frequency and atomic number. Phil. Mag. **34**, 488—496, 1917.

K. Fajans, Der Begriff des chemischen Elementes und die Erscheinung der Isotopie. (Nachtrag.) Jahrb. d. Rad. u. El. **15**, 101—102, 1918.

O. Hinsberg, Über Valenzzentren. III. Das periodische System. Journ. f. prakt. Chem. **96**, 166—173, 1917.

A. Johnsen, Die einfachsten Bahnen der Atome während der Schiebungen im Eisenglanz und Korund. Zentralbl. f. Min. 1917, 433—445.

H. Kauffmann, Über den Sättigungszustand von Chromophoren. Chem. Ber. **50**, 1623—1625, 1917.

J. J. van Laar, On the fundamental values of the quantities b and $\sqrt{a}$ for different elements, in connection with the periodic system. V. The elements of the carbon and titanium groups. Proc. Amsterdam **20**, 492—504, 1918.

J. J. van Laar, On the fundamental values of the quantities b and $\sqrt{a}$ for different elements, in connection with the periodic system. VI. The alkali metals. Proc. Amsterdam **20**, 505—519, 1918.

I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. Chem. News **116**, 42—43, 54—57, 66—68, 78 bis 81, 87—90, 101—104, 134—136, 142—145, 151—154, 169—172, 183 bis 185, 1917.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler**, Die Nomenklatur der Radioelemente. Phys. Ztschr. **19**, 30—32, 1918; Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 36—38, 1918.

R. A. Millikan, Radiation and atomic structure. Phys. Rev. **10**, 194—205, 1917.

F. Paneth, Elementtabelle und Atomtabelle. Ztschr. f. phys. Chemie **92**, 677—684, 1917.

S. U. Pickering, Problems bearing on residual affinity. Proc. Roy. Soc. London **93**, 533—549, 1917.

A. Smits, Die Rolle der Elektronen in der Chemie der Metalle. Chem. Weekblad **14**, 298—308, 1917.

A. Sommerfeld, Der innere Aufbau des chemischen Atoms und seine Er-

forschung durch Röntgenstrahlen. Ztschr. d. Ver. D. Ing. **61**, 840—844, 856—859, 1917.

A. Sommerfeld, Die Drudesche Dispersionstheorie vom Standpunkte des Bohrschen Modells und die Konstitution von H_2, O_2 und N_2. Ann. d. Phys. **53**, 497—550, 1917.

L. Vegard, Der Atombau auf Grundlage der Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 344—353, 1917.

L. Zehnder, Structure de l'atome de carbone. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 385—386, 1917.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

W. Duane and **G. L. Wendt,** A reactive modification of hydrogen produced by alpha-radiation. Phys. Rev. **10**, 116—128, 1917.

A. Fernau u. **W. Pauli,** Über die Einwirkung der durchdringenden Radiumstrahlung auf Kolloide. Kolloid-Ztschr. **20**, 1, 1917.

A. Kailan, Über die chemischen Wirkungen der durchdringenden Radiumstrahlung. 10. Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform. Wien. Ber. **126**, 741—756, 1917.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

S. Bodforß, Über die Einwirkung des Lichtes auf die Ketoxydoverbindungen. Chem. Ber. **51**, 214—219, 1918.

L. Bruner u. **J. Kozak,** Photokinetik der Bromaddition. I. Teil. Über den negativen Einfluß des Sauerstoffs auf den Verlauf der Bromaddition an Azetylendichlorid unter der Wirkung des Lichtes. Krak. Anz. **1914**, 211—235.

A. Kailan, Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform. Wien. Ber. **136**, 741—756, 1917.

R. E. Liesegang, Die minimalen photographisch noch wiedergebbaren Helligkeitskontraste. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17**, 142—144, 1917.

Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. XLV. Die photophysikalische „Zerstäubung" der Silberhaloide als Folge der Halogenexplosion. Kolloid-Ztschr. **21**, 28—32, 1917.

Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. XLVI. Zur Lichtreifung des Jodsilbers und des Quecksilberjodids. XLVII. Über die Verringerung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers durch Halogenabsorptionsmittel. Kolloid-Ztschr. **17**, 33—85, 1917.

J. Reden, Über den Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke auf der photographischen Platte. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17**, 33—85, 1917.

J. Vránek, Über die photochemische Zersetzung des Kaliumkobaltioxalats. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 336—351, 1917.

M. Wagner, Die Absorption des Lichtes im grünen Pflanzenblatt. Krak. Anz. 1914, 241—280.

F. Weigert, Über reale photochemische Vorgänge. Ztschr. f. Elektrochem. **23**, 357—368, 1916.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

St. Meyer u. **E. v. Schweidler,** Die Nomenklatur der Radioelemente. Phys. Ztschr. **19**, 30—32, 1918; Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 36—38, 1918.

J. W. T. Walsh, The theory of decay in radioactive luminous compounds. Proc. Roy. Soc. London **93**, 550—565, 1917.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. (1. Teil.) Wien. Ber. **126**, 441—477, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. (2. Teil.) Wien. Ber. **126**, 683—704, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Über die harte Sekundärstrahlung der γ-Strahlen von Radium. Wien. Ber. **126**, 705—720, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der harten γ-Strahlen von Radium Jahrb. d. Rad. u. El. **15**, 64—100, 1918.

St. Loria, Über die Verflüchtigung aktiver Niederschläge. Krak. Anz. 1916, 549—556.

St. Meyer u. **F. Paneth,** Notiz über die Zerfallskonstante des Radiothors. Wien. Ber. **125**, 1253—1260, 1916.

S. Ratner, The distribution of the active deposit of radium in an electric field. Phil. Mag. **34**, 429—448, 1917.

J. P. Rothensteiner, Szintillationszählungen über die Reichweiteschwankungen der α-Strahlen von *Ra F* in Luft. Wien. Ber. **125**, 1237—1252, 1916.

B. Walter, Über die Zerfallskonstante des Radiothors. Phys. Ztschr. **18**, 584—585, 1917.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

F. Henrich, Über radioaktive Mineralien in Bayern. Zweite Mitteilung. Journ. f. prakt. Chem. **96**, 73—85, 1917.

V. F. Heß u. **M. Kofler,** Ganzjährige Beobachtungen der durchdringenden Strahlung auf dem Obir (2044 m). Phys. Ztschr. **18**, 585—595, 1917.

R. W. Lawson, Absolute Zeitmessung in der Geologie auf Grund der radioaktiven Erscheinungen. Die Naturwiss. **5**, 709, 1917.

R. W. Lawson, Das Alter der Thoriummineralien. Wien. Ber. **126**, 721 bis 739, 1917.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

15. Band. Jahr 1918. Heft 3.

Glühelektronen.

Von **M. v. Laue.**

(Mit 14 Figuren.)

Einleitung.

Zweck der folgenden Untersuchung ist die Klärung der Begriffe über Glühelektronen. In der Literatur findet sich vielfach die Vorstellung eines Elektronengases im sonst leeren Raum, welches in Hinsicht auf Zustandsgleichung und thermodynamische Funktionen wie ein anderes Gas behandelt wird, gerade als stießen die Elektronen sich nicht ab. Die Elektronenaussendung wird gelegentlich der Verdampfung thermodynamisch entsprechend betrachtet und mit der Clausius-Clapeyronschen Formel behandelt. Alles dies ist von vornherein gewissen Bedenken ausgesetzt und bewährt sich in der Tat bei genauerer Untersuchung nicht ganz.

Wir betrachten im folgenden Gleichgewichtszustände. Die Elektronen sind von einem oder mehreren auf gleicher Temperatur T befindlichen Körpern entsandt und haben alle die dieser Temperatur entsprechende mittlere kinetische Energie $\frac{3}{2}kT$. Elektroden von niederer Temperatur stören nur dann das Gleichgewicht nicht, wenn in ihrer Nähe die Raumdichte der Elektronen so gut wie null ist. An jeder Glühelektrode ist die Dichte der Elektronen durch die Temperatur und gewisse Materialkonstante vollständig bestimmt. Eine notwendige Bedingung für das Gleichgewicht ist, daß auf jeder Glühelektrode das Potential konstant ist; ein Heizen der Elektroden durch einen elektrischen Strom ist hiermit ausgeschlossen. Für kalte Elektroden, in deren Nähe keine Elektronen sind, brauchten wir diese Bedingung nicht zu stellen. Man verliert aber nichts, wenn man dies doch tut. Stehen Glühelektroden verschiedenen Materials mit derselben Elektronenwolke in Berührung, so muß zwischen ihnen eine den Grenzwerten der elektrischen Dichte an ihnen entsprechende Potentialdifferenz bestehen (nach (2), nämlich $\varphi_a - \varphi_b = \frac{kT}{\varepsilon} \log \frac{\varrho_b}{\varrho_a}$). Diese stellt sich von selbst ein, wenn sich die Glühelektroden entweder unmittelbar berühren oder

durch andere Leiter erster Klasse, die aber alle die gleiche Temperatur T haben müssen, miteinander verbunden sind. Nur so kann in einem System solcher Leiter Gleichgewicht bestehen. Wenn sie voneinander isoliert sind, stellt sich das Gleichgewicht dadurch her, daß sich auf dem einen solange Elektronen niederschlagen, bis die richtige Potentialdifferenz erreicht ist. Von der Anwesenheit nichtleitender Körper sehen wir ganz ab. Auch soll der für die Elektronen verfügbare Raum zunächst vollständig frei von allen Spuren von Materie, also ein ideales Vakuum sein. (Vgl. aber § 9.)

In diesem Raume besteht dann eine Potentialfunktion φ, die mit der elektrischen Ladung pro Volumeneinheit ϱ durch die Differentialgleichung

$$\Delta\varphi = -\varrho \tag{1}$$

verknüpft ist. Aus der Statistik entnehmen wir, daß die Zahl der Elektronen pro Volumeneinheit mit dem Potential φ in dem Zusammenhang konst. $e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}$ steht; ebenso gilt also für die elektrische Dichte

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}} \quad (\varrho_0 < 0). \tag{2}$$

Da im Lorentzschen Maßsystem die Elementarladung $\varepsilon = 4{,}76 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{4\pi}\ \mathrm{gr}^{\frac{1}{2}}\ \mathrm{cm}^{\frac{3}{2}}\ \mathrm{sec}^{-1}$, $k = 1{,}34 \cdot 10^{-16}\ \mathrm{gr.\ cm}^2\ \mathrm{sec}^{-2}\ \mathrm{grad}^{-1}$ ist, beträgt

$$\frac{\varepsilon}{k} = -3{,}55 \cdot 10^6 \cdot \sqrt{4\pi}\ \mathrm{gr}^{-\frac{1}{2}}\ \mathrm{cm}^{-\frac{1}{2}}\ \mathrm{sec \cdot grad}. \tag{3}$$

Zum elektrostatischen Wert gelangt man, wenn man den Faktor $\sqrt{4\pi}$ unterdrückt. Aus (1) und (2) folgt die diese Gleichgewichte beherrschende Differentialgleichung:

$$\Delta\varphi = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi} \quad \left(\alpha = \frac{\varepsilon}{kT} < 0,\ \varrho_0 < 0\right). \tag{4}$$

Der Plan ist, sie in Kapitel I für eine Reihe von Fällen zu integrieren und aus diesen mathematischen Ergebnissen in Kapitel II die physikalischen, insbesondere die thermodynamischen Folgerungen zu ziehen. Zuvor aber müssen wir ihren Gültigkeitsbereich genau abgrenzen.

Wenn wir das Potential φ zur Beschreibung des Zustandes benutzen und es nach (1) auf die Raumdichte ϱ zurückführen, so verzichten wir von vornherein auf eine (im Sinne der Molekulartheorie) mikroskopische Darstellung der Verhältnisse; wir beschränken uns auf makroskopische Betrachtung. Wie ϱ stellt auch φ einen Mittelwert dar, bei dessen Bildung alle die Zufälligkeiten der Raumverteilung der Elektronen fortgefallen sind. Es entspricht dies ganz der Art, wie man in einem dispergierenden Körper das elektrische Feld defi-

niert. Man muß sich aber darüber im klaren sein, daß diese Mittelung nur bei hinreichend großer Dichte einen Sinn hat, daß ferner, auch wo sie sich durchführen läßt, die auf ein bestimmtes Elektron ausgeübte Kraft sich nicht immer aus ihr berechnen läßt. Nähert es sich nämlich einem anderen Elektron, so kann es leicht vorkommen, daß die Abstoßung zwischen ihnen von der gleichen Größenordnung wird, wie die aus dem Gradienten berechnete Kraft, oder gar erheblich größer. Darüber erfährt man aus unserer Untersuchung nichts. Daß aber die Raumdichte der Elektronen so groß werden kann, daß unsere Betrachtungsart physikalisch berechtigt ist, beweisen die Arbeiten von Child, Langmuir und Schottky[1]), und zwar um so schlagender, als es sich bei diesen Forschern um Strömungsvorgänge handelt, welche die Elektronen immer wieder aus dem Felde entfernen, während wir hier lediglich das Gleichgewicht untersuchen.

Wichtiger noch dürfte die Feststellung sein, daß die in (2) allein berücksichtigte potentielle Energie $\varepsilon\varphi$ nicht die potentielle Energie Φ jener „Bildkraft" enthält, welche ein Elektron im Außenraum zur Elektrodenfläche zurück zieht. Genau genommen muß Gleichung (2) zu

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{\varepsilon\varphi + \Phi}{kT}}$$

ergänzt werden. Das machte nun zwar keinen Unterschied, wenn $\Delta\Phi = 0$ wäre; denn dann ergäbe sich für die Summe $\varphi + \frac{\Phi}{\varepsilon}$ doch wieder die Differentialgleichung (4). Wie aber schon das Beispiel der ebenen Elektrodenfläche zeigt, erfüllt Φ diese Bedingung nicht. Denn an ihr ist die Bildkraft für ein Elektron im senkrechten Abstand ν selbst gleich $\frac{\varepsilon^2}{16\pi\nu^2}$, die potentielle Energie also $-\frac{\varepsilon^2}{16\pi\nu} + \text{const.}$ Und bei schwach gekrümmten Flächen gelten diese Ausdrücke wenigstens noch in der Größenordnung. Als Bedingung dafür, daß unsere Vernachlässigung berechtigt ist, müssen wir also betrachten, daß die Bildkraft klein sein muß gegen die Kraft $\varepsilon\left|\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\right|$, die in der gleichen Richtung von dem nach (4) zu berechnenden Felde ausgeübt wird; also

$$\frac{\varepsilon^2}{16\pi\nu^2} \ll \left|\varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\right| \quad \text{oder} \quad \nu^2\left|\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\right| \gg \frac{16\pi}{|\varepsilon|}. \tag{4'}$$

[1]) C. Child, Phys. Rev. **32**, 492, 1911; I. Langmuir, Phys. Rev. **2**, 450, 1913; Phys. Zeitschr. **15**, 348, 1914; W. Schottky, Phys. Zeitschr. **15**, 526, 1914.

Nun zeigen schon die einfachen Betrachtungen von § 2, daß $\left|\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right|$ sich nahe der Elektrode wie $\frac{1}{\nu - \nu_0}$ verhält, wo ν_0 eine negative Konstante und absolut genommen um so kleiner ist, je höher die Temperatur ist. Die Bedingung (4') schließt also nur die nächste Umgebung der Elektrodenfläche aus. Mit der Temperatur aber wächst $\left|\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right|$ nahe der Elektrode, noch dazu äußerst stark, ungefähr in der Art, mit der der Sättigungsstrom zunimmt. Bedingung (4') ist also bei um so kleinerem ν erfüllt, je höher die Temperatur ist. Da wir nun ohnehin bei unseren Betrachtungen der Elektrode nicht so nahe kommen dürfen, daß sich deren molekulare Rauhigkeit bemerkbar macht — denn für so kleine Abstände können wir weder die Bildkraft berechnen noch eine passende Grenzbedingung für die Integration der Differentialgleichung (4) aufstellen — so gibt es gewiß eine Temperaturgrenze, oberhalb deren die Vernachlässigung der Bildkraft uns gar nicht mehr einschränkt. Wo diese Grenze liegt, werden wir in § 7 für Wolfram zu schätzen versuchen. Unterhalb dieser Grenze bedürfen unsere Ergebnisse aber einer Ergänzung, welche unter anderem an die Ergebnisse von Debye[1]) anschließen muß. Die mathematische Vereinfachung, die wir durch Vernachlässigung der Bildkraft erzielen, ist immerhin so bedeutend, daß diese Vernachlässigung sich zur Erzielung einer ersten Näherung lohnt. Und unser Ziel, das einschlägige Gebiet begrifflich zu klären, dürfte sich im wesentlichen schon mit ihr erreichen lassen, da die Erweiterung der physikalischen Betrachtungen von Kapitel II unter Berücksichtigung der Bildkraft höchstens rechnerische Schwierigkeiten bieten dürfte.

Kapitel I: Die Differentialgleichung $\Delta\varphi = \varrho_0 e^{-\alpha\varphi}$.

§ 1. Allgemeine Eigenschaften.

Setzt man $\psi = -\alpha\varphi + \log(\alpha\varrho_0)$ so geht (4) über in

$$\Delta\psi = e^{\psi}. \tag{4 a}$$

Jede Lösung von (4) hat also die Form

1) Für die wenig hohen Temperaturen (300—400° C), von denen Debye spricht, hat die Bildkraft eine Doppelschicht an der Grenze der Elektrode zur Folge. Für hohe Temperaturen geht diese Doppelschicht wenigstens in ihrer negativ geladenen Hälfte mehr und mehr in die Elektronenschichten über, von denen die folgende Untersuchung handelt. P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441, 1910; vgl. besonders S. 469 u. 470.

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}(\log[\alpha\varrho_0] - \psi), \quad \varrho = \frac{1}{\alpha}e^{\psi}, \qquad (5)$$

wobei ψ nicht mehr von α und ϱ_0, sondern außer von den Koordinaten nur von Integrationskonstanten abhängt. Man kann dies an unseren Beispielen bestätigen, muß aber bedenken, daß es zur physikalischen Deutung zweckmäßig sein kann, gewisse Integrationskonstanten durch α und andere Konstanten auszudrücken. Trotz der einfacheren Form von (4a) bleiben wir bei der ursprünglichen Gestalt (4) der Differentialgleichung, um die physikalischen Folgerungen bequemer ziehen zu können. Wesentlich ist für den Übergang von (4) zu (4a), daß die Konstanten α und ϱ_0 beide dasselbe Vorzeichen haben; nach der üblichen Definition von positiver und negativer Elektrizität ist es das negative, doch wäre eine Veränderung der Definition, wie zu verlangen, ohne wesentlichen Einfluß. Hätten aber α und ϱ_0 verschiedene Vorzeichen, so käme man statt zu (4a) auf die Gleichung $\Delta\psi = -e^{\psi}$ ($\psi = -\alpha\varphi + \log(-\alpha\varrho_0)$), welche ganz andere Eigenschaften hat, obwohl die Methoden von §§ 2, 3 und 4 sich im wesentlichen auf sie übertragen lassen.

Die Differentialgleichung (4a) ist von den Mathematikern viel auf die Existenz ihrer Lösungen, ihr Verhalten an singulären Stellen und Ähnliches hin untersucht[1]. Physikalisch unmittelbar brauchbare Lösungen finden sich, soviel wir gesehen haben, nicht bei ihnen. Nur ein von Liouville abgeleiteter Satz wird in § 4 eine gewisse Rolle spielen. Wenn wir hier solche aufstellen, so haben wir darin Vorgänger nur für die ebenen Probleme von § 2 in O. W. Richardson und Schottky[2].

---

1) J. Liouville, Journal de mathématique (1) **18**, 71, 1853. E. Picard, Mémoire sur la théorie des équations aux derivées partielles et la méthode des approximations successives. Journal de mathématique (4), **6**, 145, 1890; De l'équation $\Delta u = e^u$ sur une surface de Riemann fermée. Ebenda (4), **9**, 273, 1893; Sur l'équation $\Delta u = e^u$, ebenda (5), **9**, 313, 1898. H. Poincaré, Les fonctions fuchsiennes et l'équation $\Delta u = e^u$. Journal de mathématique (5) **4**, 137, 1898. Leon Lichtenstein, Integration der Differentialgleichung $\Delta u = e^u$ auf geschlossenen Flächen. Acta mathematica **40**, 1, 1915; Über einige Existenzprobleme der Variationsrechnung. Journal für reine und angewandte Mathematik **145**, 24, 1916. Ludwig Bieberbach, $\Delta u = e^u$ und die automorphen Funktionen. Math. Ann. **77**, 173, 1916. P. Koebe, Begründung der Kontinuitätsmethode im Gebiete der konformen Abbildung und Uniformisierung. Göttinger Nachr. 1916, S. 266. Vgl. auch Enzykl. d. math. Wissensch. (A. Sommerfeld) II. A. 7c. Nr. 12.

2) O. W. Richardson, Phil. Transactions A. 201, 516, 1903; W. Schottky, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **12**, 147, 1915 (bes. S. 199).

Doch ist bei beiden die Diskussion nicht ganz vollständig. Wir erlauben uns jedenfalls, hier ganz von vorn anzufangen, um so mehr, als wir gerade die ebenen Probleme und ihre Lösungen zum Aufbau der anderen brauchen.

Eine allgemeine Eigenschaft von (4) fällt sofort auf: $\Delta\varphi$ ist immer positiv. Nach dem Gaußschen Satz

$$-\int \frac{\partial \varphi}{\partial n}\, d\sigma = \int \Delta\varphi\, d\tau$$

(n ist die innere Normale der Oberfläche des räumlichen Integrationsbereiches) folgt daraus, daß φ nirgends einen Maximalwert annehmen kann. Gäbe es nämlich einen solchen in irgendeinem Punkt, so könnten wir auf eine diesen Punkt hinreichend eng umschließende Fläche nirgends negative Werte von $\frac{\partial \varphi}{\partial n}$ finden. Im Widerspruch zu (4) wäre dann also $\int \frac{\partial \varphi}{\partial n}\, d\sigma$ positiv. Daß Minimal- und Sattelwerte für φ möglich sind, werden die Beispiele zeigen.

Nimmt φ immer höhere negative Werte an, so geht die Differentialgleichung (4) mehr und mehr in die Potentialgleichung $\Delta\varphi = 0$ über. Auch ihre Lösungen nähern sich damit immer mehr bekannten Potentialfunktionen. Doch müssen wir darauf hinweisen, daß gemäß den Bemerkungen der Einleitung die Gleichung (4) den Übergang in diese Gebiete verschwindender Dichte nur unvollkommen darstellt.

Eine Folge davon ist, daß man eine Elektronenwolke nicht allein durch elektrische Kräfte zusammenhalten kann. Soll nämlich ϱ in einem begrenzten Gebiet erhebliche Werte besitzen, dagegen nach allen Seiten bis auf verschwindende Beträge sinken, so muß φ nach (2) in dem erstgenannten Bereich ein oder mehrere Maxima haben, was unmöglich ist. Dieselbe Wolke muß sich mindestens an einen Körper anlehnen, an welchem sie eine große Dichte hat; der Körper muß daher, da wir hier von Nichtleitern absehen, eine Glühelektrode sein.

Aus (4) und (5) folgt ferner:

$$\varrho = \frac{kT}{\varepsilon}\, \varepsilon^{\psi}. \tag{5a}$$

Wir bestimmen nun die Funktion ψ so, daß sie bei der Annäherung an eine geschlossene Berandung von innen unendlich wird wie $-2 \log \nu$, wenn ν den Abstand des Aufpunktes von der Berandung bedeutet. Daß dies möglich ist und zusammen mit der Gleichung (4a) zur Bestimmung von ψ für das Innere genügt, werden wir wenigstens für zwei Dimensionen in § 4 beweisen; wir halten es aber, besonders

im Hinblick auf die Ergebnisse des § 3, auch für drei Dimensionen für richtig. Jedenfalls kommt dann in ψ die Konstante α, d. h. die Temperatur, nicht mehr vor. Nach (5) denken wir uns aus ψ eine Lösung φ der Differentialgleichung (4) hergeleitet. Wir werden letztere so deuten können, daß dicht an der inneren Seite der genannten Berandung eine Glühelektrode liegt, und zwar in um so kleinerem Abstande, je höher die Dichte $|\varrho_1|$ an ihr, also bei vorgeschriebenem Material der Elektrode die Temperatur ist. (Es ist aber durchaus nicht notwendig, daß die ganze geschlossene Glühelektrode aus einem und demselben Material ist.) Erhöhen wir die Temperatur und damit die Grenzdichte weiter, so müssen wir, damit die geschilderte Funktion φ dem Zustande angepaßt bleibt, gleichzeitig die Elektrode noch näher an die Berandung heranrücken lassen, an welcher ψ unendlich wird. Ließen wir sie nämlich an ihrem Orte, so wüchse nach (5a) die Grenzdichte nur proportional zu T, während sie nach alter Erfahrung viel schneller, ungefähr in der Art wie der Sättigungsstrom (vgl. § 7 und § 8), zunimmt. Aber diese Verrückung wird um so kleiner sein, je näher sie schon daran lag, je höher also die Temperatur schon war. Wie nun auch die Berandung gestaltet ist, schließlich wird diese Verrückung so geringfügig, daß sie für Punkte in einigem Abstande von der Berandung keine physikalisch bemerkbare Folgen hat. In diesem Falle dürfen wir für alle derartigen Punkte so rechnen, als fiele die Elektrode ganz mit der Berandung zusammen; ψ bestimmt sich dann vollständig aus der Gestalt des Hohlraumes, den die Elektrode bildet, und wir können den Satz I aussprechen: Für jeden Hohlraum, der allseitig von glühenden Elektroden der gleichen Temperatur eingeschlossen ist, gibt es eine Temperatur, von der an die Elektronendichte in allen nicht an die der Elektrode anstoßenden Raumteilen unabhängig von dem Material der Wände und proportional zur absoluten Temperatur ist. Von der Form und der Größe des Hohlraums bleibt sie aber abhängig.

Wir denken uns nun zwei verschiedene Lösungen ψ und ψ' von (5). Die Berandung, an welcher ψ in der angegebenen Weise unendlich wird, soll zu der entsprechenden Berandung für ψ' ähnlich sein und durch eine lineare Dehnung um den Faktor λ aus ihr hervorgehen. Wir behaupten: Dann ist

$$\psi'(x, y, z) = \psi(\lambda x, \lambda y, \lambda z) + 2 \log \lambda.$$

Zum Beweise genügen zwei Bemerkungen: Erstens stehen nach dieser Gleichung beide Berandungen wirklich in der geforderten Ähnlichkeitsbeziehung; zweitens ist

$$(\Delta\psi')_{x,y,z} = \lambda^2(\Delta\psi)_{\lambda x,\lambda y,\lambda z} = \lambda^2(e^{\psi})_{\lambda x,\lambda y,\lambda z}$$
$$= (e^{\psi + 2\log\lambda})_{\lambda x,\lambda y,\lambda z} = (e^{\psi'})_{x,y,z}.$$

Durch die Differentialgleichung und die Berandung ist aber jede der Funktionen ψ, ψ' eindeutig bestimmt. Im Hinblick auf (5a) folgt weiter:

$$\varrho'(x, y, z) = \lambda^2 \varrho(\lambda x, \lambda y\, \lambda z),$$

d. h.: Ist die Temperatur so hoch, daß in jedem nicht an die Elektroden stoßenden Raumteil die Dichte zur absoluten Temperatur proportional ist, so verhalten sich die Dichten an entsprechenden, den Wänden nicht zu nahe liegenden Punkten in zwei geometrisch ähnlichen Hohlräumen umgekehrt wie die Quadrate der linearen Abmessungen (Satz II). Für beide Sätze werden wir im folgenden Beispiele finden.

Die Differentialgleichung (4) läßt sich auch aus dem Variationsproblem herleiten, $\frac{1}{2}\int \operatorname{grad}^2\varphi\, d\tau$ zu einem Minimum zu machen, während

$$\frac{3\varrho_0}{2\alpha}\int e^{-\alpha\varphi}\, d\tau = \frac{3}{2}kT\int\frac{\varrho}{\varepsilon}\, d\tau$$

vorgegeben ist. Ersteres Integral bedeutet aber die elektrische Energie, letzteres die kinetische Energie aller Elektronen der Wolke, da $\frac{\varrho}{\varepsilon}$ deren Zahl pro Volumeneinheit und $\frac{3}{2}kT$ die mittlere kinetische Energie eines Elektrons ist. Dazu kommt noch die Nebenbedingung, daß am Rande des Bereiches φ bis auf eine additive Konstante vorgeschrieben sein muß. Letztere Bedingung ist aber für die Glühelektroden, sowie ihre Temperatur und ihr Material bekannt ist, in Wirklichkeit erfüllt; und die etwa vorhandenen kalten Elektroden müssen nach (2) ein gegebenes, niedriges Potential haben, damit an ihnen die Dichte praktisch Null ist und sie somit das thermische Gleichgewicht nicht stören. Der Gleichgewichtszustand der Elektronenwolke ist also durch ein Minimum des Verhältnisses der elektrischen zur kinetischen Energie gekennzeichnet (Satz III).

§ 2. Ebene Probleme.

Multipliziert man die Differentialgleichung

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi} \tag{6}$$

beiderseits mit $\frac{d\varphi}{dx}$, so kann man sie einmal integrieren und findet:

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{2\varrho_0}{\alpha} e^{-\alpha\varphi} + A. \tag{7}$$

Des weiteren sind drei Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Integrationskonstante A positiv, negativ oder Null ist.

a) $A > 0$. Wir setzen $A = K^2$. Die Substitution $-\alpha\varphi = \log v$ macht aus

$$-\int \frac{d(\alpha\varphi)}{\sqrt{e^{-\alpha\varphi} + C}}, \text{ wo } C = \frac{\alpha K^2}{2\varrho_0} \text{ ist,}$$

das Integral

$$\int \frac{dv}{v\sqrt{v+C}} = \frac{1}{\sqrt{C}} \log \frac{\sqrt{v+C} - \sqrt{C}}{\sqrt{v+C} + \sqrt{C}}.$$

Infolgedessen folgt aus (7)

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left[\mathfrak{Sin}^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right)\right] - \log\frac{\alpha K^2}{2\varrho_0}\right\}, \\ \frac{d\varphi}{dx} &= K\,\mathfrak{Cotg}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right) \\ \varrho &= \frac{\alpha K^2}{2\,\mathfrak{Sin}^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right)} \quad \text{(vgl. Fig. 1).} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Wie zu erwarten, ist dieser Wert von φ unabhängig von dem Vorzeichen, das wir der Konstanten K geben; wir setzen diese als positiv voraus. Desgleichen ist es kein Unterschied, ob wir x größer oder kleiner als x_0 annehmen; es soll daher größer sein. Für $x = x_0$ ist $\varphi = +\infty$, $\varrho = \infty$, $\frac{d\varphi}{dx} = -\infty$; für sehr große Werte von x geht φ über in $-K(x - x_0) - \frac{1}{\alpha}\log\left(\frac{2\alpha K^2}{\varrho_0}\right)$, $\frac{d\varphi}{dx}$ wird konstant gleich $-K$ und die Dichte klingt gemäß der Gleichung

$$\varrho = 2\alpha K^2 e^{-\alpha K(x - x_0)}$$

exponentiell ab. Die Lösung stellt den Zustand an einer Glühelektrode dar, wenn die Elektronen durch ein entgegengeschaltetes Feld gegen diese gedrückt werden. Die Glühelektrode muß nahe bei dem Wert x_0 liegen, bei gegebenen α und K um so näher, je höher die an ihr herrschende Dichte ϱ ist. Das elektrische Feld für große Werte von x weist auf die Notwendigkeit hin, daß dort eine kalte Elektrode steht, die auf einem verhältnismäßig niedrigen Potential ist. Statt dessen können wir auch bei einem kleineren x, bei welchem ϱ noch einen merklichen Betrag hat, eine zweite Glühelektrode von passendem Potential, d. h. geeignetem Material annehmen. Darauf kommen wir weiter unten zurück.

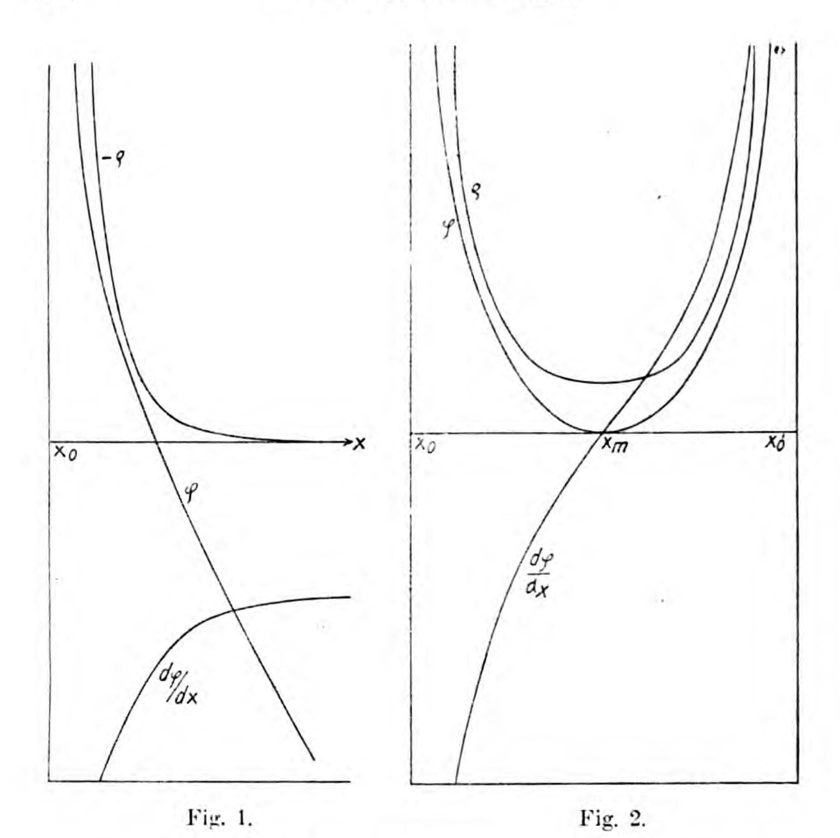


Fig. 1. Fig. 2.

b) $A < 0$, der Fall, den Schottky a. a. O. angibt. Wir setzen $A = -K^2$ und nehmen K selbst als positiv an, da es auf sein Vorzeichen nicht ankommen kann. Dieselbe Substitution wie bei Fall a) führt hier auf das Integral

$$\int \frac{dv}{v\sqrt{v - C}} = \frac{2}{\sqrt{C}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{v - C}{C}}$$

und es ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left[\sin^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right)\right] - \log\frac{\alpha K^2}{2\varrho_0}\right\}, \\ \varrho &= \frac{\alpha K^2}{2\sin^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right)}, \quad \frac{d\varphi}{dx} = K \operatorname{cotg}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x - x_0)\right). \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Diese Lösung ist in x periodisch; wir erörtern sie für $x_0 < x < x_0' = x_0 - \frac{2\pi}{\alpha K}$. Die Ebene $x = x_m = x_0 - \frac{\pi}{\alpha K}$ ist Symmetrieebene, sie

enthält die Minimalwerte $-\frac{1}{\alpha}\log\frac{\alpha K^2}{2\varrho_0}$ und $\frac{\alpha K^2}{2}$ von φ und $|\varrho|$. Für die beiden Grenzen x_0 und x_0' sind φ und $|\varrho|$ positiv unendlich. Die Gleichungen (9) stellen die Verteilung der Elektronen in einem Spalt zwischen zwei Glühelektroden dar, die, wenn sie aus gleichem Material sind, in gleichen Abständen von x_0 und x_0' anzunehmen sind; bei gegebenem K und α wiederum um so näher an x_0 und x_0', je größer die Dichte an ihrer Oberfläche ist. Sind sie aus verschiedenem Material, so mag die mit der größeren Grenzdichte in der Nähe von x_0 liegen, für die andere gibt es dann offenbar zwei Stellungen, eine oberhalb, die andere unterhalb des Wertes x_m; auch darüber ist weiter unten noch einmal zu reden.

Nach (9) kann man, falls die Temperatur T hoch und der Abstand D der Elektroden groß ist, infolgedessen beide nahe bei x_0 und x_0' liegen, mit einer für einigen Abstand von ihnen ausreichenden Näherung

$$\tfrac{1}{2}\alpha K = \frac{\pi}{D}, \qquad K = \frac{2\pi}{\alpha D}$$

setzen; man rechnet dann so, als lägen sie genau bei x_0 und x_0'. Dann wird ϱ umgekehrt proportional zu D^2 und zu α, also nach (4) proportional zu T. Das ist das erste Beispiel für die Sätze von § 1, daß in einem von glühenden Wänden eingeschlossenen Hohlraum die Dichte in einigem Abstand von der Wand proportional der Temperatur und umgekehrt proportional dem Quadrate der linearen Abmessungen ist.

c) $A = 0$. Die Integration von (7) liefert hier ganz einfach:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\left(\log\left[\tfrac{1}{2}\alpha\varrho_0\,(x - x_0)^2\right]\right), \quad \varrho = \frac{2}{\alpha(x - x_0)^2}, \quad \frac{d\varphi}{dx} = \frac{2}{\alpha\,(x - x_0)} \tag{10}$$

(Fig. 3). Diese schon von Richardson aufgestellte Lösung liefert wiederum das Unendlichwerden von φ und $|\varrho|$ bei $x = x_0$. Bei einem etwas größeren x muß daher die Glühelektrode liegen. Für $x = \infty$ wird φ negativ unendlich, wie in Fall a), aber in weit geringerem Maße; deswegen klingt auch ϱ dort weit weniger stark ab. Sie unterscheidet sich von Fall a) dadurch, daß $\frac{d\varphi}{dx}$ im Unendlichen verschwindet.

Wir haben somit drei Möglichkeiten kennen gelernt, den Zustand zwischen zwei Glühelektroden darzustellen. Das Randwertproblem, bei gegebenem Abstand D der Elektroden und vorgegebenen Dichten ϱ_1 und ϱ_2 an ihnen ($|\varrho_1| \geqq |\varrho_2|$) den Zustand zu bestimmen, ist trotzdem

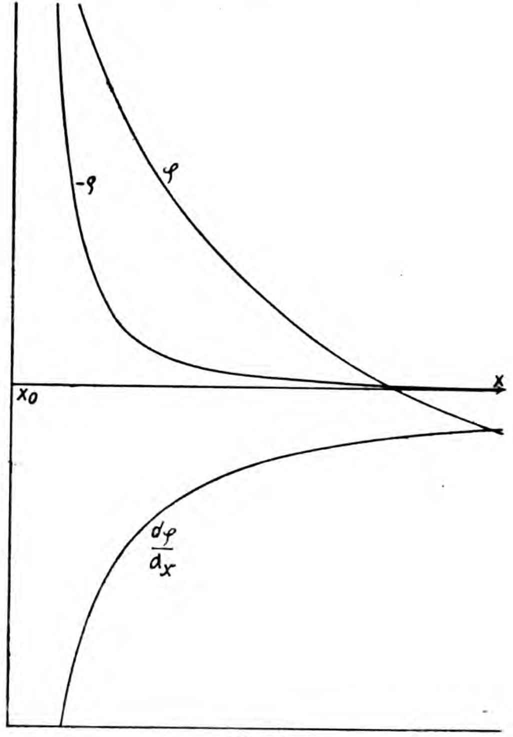


Fig. 3.

eindeutig. Zum Beweise berechnen wir für die drei Fälle $\frac{2}{\sqrt{\alpha\varrho_2}}$ als Funktion von ϱ_1 und D

$$\text{Fall c:} \quad \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_{2c}}} = \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}} + D$$

$$\text{Fall a:} \quad \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_{2a}}} = \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}} + \frac{4}{\alpha K}\,\mathfrak{Sin}\left(\tfrac{1}{4}\alpha K D\right) \times \mathfrak{Cof}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K\left(x_1 + x_2 - 2x_0\right)\right) \tag{11}$$

$$\text{Fall b:} \quad \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_{2b}}} = \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}} + \frac{4}{\alpha K}\sin\left(\tfrac{1}{4}\alpha \mathrm{K} D\right) \times \cos\left(\tfrac{1}{4}\alpha K\left(x_1 + x_2 - 2x_0\right)\right). \tag{12}$$

Nun ist

$$\frac{4}{\alpha K}\,\mathfrak{Sin}\left(\tfrac{1}{4}\alpha K D\right)\,\mathfrak{Cof}\left(\tfrac{1}{4}\alpha K\left(x_1 + x_2 - 2x_0\right)\right) \geqq D$$

$$\frac{4}{\alpha K}\sin\left(\tfrac{1}{4}\alpha K D\right)\cos\left(\tfrac{1}{4}\alpha K\left(x_1 + x_2 - 2x_0\right)\right) \leqq D;$$

die Gleichheitszeichen gelten im Grenzfall $K=0$. In diesem ist also $\varrho_{2a}=\varrho_{2b}=\varrho_{2c}$, sonst aber ist $|\varrho_{2a}|<|\varrho_{2c}|$, $|\varrho_{2b}|>|\varrho_{2c}|$. Lassen wir im Fall b) K von Null an wachsen, und zwar bei konstantem x_1, x_2 und ϱ_1, so muß nach Gleichung (9) für ϱ x_0 stets kleiner werden. Infolgedessen nimmt die rechte Seite von (12) mit wachsendem K dauernd ab, bis der Cosinus verschwindet. Dabei durchläuft $|\varrho_{2b}|$ alle Werte von $|\varrho_{2c}|$ bis $|\varrho_1|$ einmal und nur einmal; um größere Werte von $|\varrho_2|$ brauchen wir uns nach Voraussetzung nicht zu kümmern. Damit ist also die Eindeutigkeit bewiesen, falls $|\varrho_2|\geqq|\varrho_{2c}|$. Ist aber $|\varrho_2|<|\varrho_{2c}|$, tritt also Fall a) ein, so muß man sich aus Gleichung (8) für $\frac{d\varphi}{dx}$ klar machen, daß $\frac{d\varphi}{dx}$ bei konstantem $x-x_0$ bei wachsendem K stets zunimmt; zwei verschiedenen Werten von K und x_0 zugehörende Kurven für φ können daher nur einen Schnittpunkt haben; dasselbe gilt für die Kurven für ϱ. So ist auch bei Fall a) die Eindeutigkeit gewährleistet. Damit ist aber bewiesen, daß es für alle Werte von $|\varrho_2|$ zwischen 0 und $|\varrho_1|$ eine Lösung gibt. Doch brauchen sich nicht umgekehrt alle diese Lösungen physikalisch verwirklichen zu lassen [1]).

Die Lösungen (8) und (9) lassen sich auch schreiben:

$$\left.\begin{aligned}\varphi = \frac{1}{\alpha}\Big\{\log\left(\tfrac{1}{2}\alpha\varrho_0(x-x_0)^2\right) \pm \tfrac{1}{3}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x-x_0)\right)^2 \\ -\frac{1}{90}\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x-x_0)\right)^4 \pm \ldots\Big\},\end{aligned}\right\} \tag{13}$$

1) Ganz ähnlich verläuft der Beweis eines Satzes, den W. Schottky (Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik **12**, 199, 1915) ausgesprochen hat, und den wir mit Einführung des Lorentzschen Maßsystems und Verbesserung eines Druckfehlers so wenden können: Ist d der Abstand eines zwischen zwei ebenen, parallelen Elektroden gelegenen Punktes von der nächsten Glühelektrode, so ist die Dichte in ihm $|\varrho|<\frac{\pi^2}{2|\alpha|d^2}$. Man zeichne zum Beweise nach (8), (9) und (10) alle die Kurven für $|\varrho|$, für welche $x_0=0$ ist. Diejenige dieser Kurven vom Typus (9), welche bei $x=d'$ ihr Minimum hat, hat dort die Ordinate $|\varrho|=\frac{\pi^2}{2|\alpha|d'^2}$. Es läßt sich nun zeigen, daß alle Kurven nach (8) und (10), desgleichen alle die Kurven nach (9), deren Minima bei einem Werte $x>d'$ liegen, vollständig unterhalb dieser liegen; darin liegt der genannte Satz, da notwendigerweise der Abstand d von der Glühelektrode kleiner ist als d'.

$$\varrho = \frac{2}{\alpha(x-x_0)^2}\Big\{1 \mp \tfrac{1}{3}\,(\tfrac{1}{2}\alpha K(x-x_0))^2 + \frac{2}{45}\,(\tfrac{1}{2}\alpha K(x-x_0))^4 + \ldots\Big\}; \tag{14}$$

das obere Vorzeichen gilt für Fall a), das untere für b). Ist an der Glühelektrode bei x_1 ein Wert von $|\varrho_1|$ vorgeschrieben, der gegen $\frac{|\alpha| K^2}{2}$ groß ist, so muß nach (8) und (9) $\frac{1}{2}|\alpha| K(x-x_0)$ eine kleine Zahl sein. In der Nähe der Elektrode fallen also die drei Lösungen (8), (9), (10) zusammen. K mißt aber den Spielraum, den die von außen kommenden Einwirkungen der Elektronenwolke an der Elektrode lassen. Ein großes K im Fall a) bedeutet ein starkes, sie gegen die Elektrode drückendes Feld, im Fall b) große Nähe der zweiten Glühelektrode. Sind diese äußeren Einwirkungen verhältnismäßig klein — und je höher die Temperatur ist, um so besser ist diese Bedingung wegen des schnellen Anwachsens von $|\varrho_1|$ mit steigender Temperatur erfüllt —, so ist also der Zustand unmittelbar an der Elektrode von diesen Einwirkungen unabhängig. x_0 bestimmt sich dann aus der Gleichung

$$x_1 - x_0 = \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}} \tag{15}$$

und für die Nähe der Elektrode gilt

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\log\left(\tfrac{1}{2}\alpha\varrho_0\left(x - x_1 + \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}}\right)^2\right),$$
$$\varrho = \frac{2}{\alpha\left(x - x_1 + \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}}\right)^2}, \quad \frac{d\varphi}{dx} = \frac{2}{\alpha\left(x - x_1 + \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}}\right)}. \tag{16}$$

Erst bei erheblichen Einwirkungen von außen wird diese Näherung ungültig.

Aus (16) ziehen wir sogleich den für das Folgende wichtigen Schluß:

$$\left|\frac{d\varphi}{dx}\right|_1 = \sqrt{\frac{2\varrho_1}{\alpha}}. \tag{16a}$$

§ 3. Lösungen in drei Dimensionen.

a) Angenäherte Lösungen für Kugelsymmetrie. Ist φ nur vom Abstand r von einem festen Punkt abhängig, so nimmt die Gleichung (4) die Gestalt an:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\varphi}{dr}\right) = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi}. \tag{17}$$

Setzt man $r^{-1} = s$, ferner unter Einführung einer willkürlichen Konstanten a von der Dimension einer Länge

$$\varphi = \psi - \frac{4}{\alpha} \log (a s), \tag{18}$$

so geht (17) über in

$$\frac{d^2 \psi}{d s^2} + \frac{4}{\alpha s^2} = - \varrho_0 a^4 e^{-\alpha \psi}. \tag{19}$$

Solange als

$$\frac{4}{\alpha |s^2} \ll |\varrho_0| a^4 e^{-\alpha \psi} = \frac{1}{s^4} |\varrho_0 \; e^{-\alpha \varphi} = \frac{|\varrho}{s^4},$$

oder, was dasselbe sagt,

$$\alpha \varrho r^2 \gg 4, \tag{20}$$

kann man annähernd setzen:

$$\frac{d^2 \psi}{d s^2} = - \varrho_0 a^4 e^{-\alpha \psi}.$$

Dies ermöglicht uns, die Lösungen von § 2 zu übertragen. Doch zeigt die Durchführung, daß man bei der Übertragung der Fälle a) und c) die Bedingung (20) nicht im ganzen Bereich der betreffenden Formeln erfüllen kann. In der Nähe einer Glühelektrode sind sie freilich wegen der dort herrschenden großen Elektronendichte gut zu brauchen (deswegen lassen sie sich auch sehr wohl brauchen, wenn zwei Glühelektroden mit sehr verschiedenen Grenzdichten ϱ_1 nahe beieinander liegen); dort aber werden, wie wir gesehen haben wenigstens bei hohen Temperaturen, alle drei Fälle miteinander identisch. Aus diesem Grunde übertragen wir hier nur Fall b) [Gleichung (9)] und finden:

$$\left.\begin{aligned}
\varphi &= \frac{1}{\alpha} \left\{ \log \frac{2 \varrho_0 r^4}{\alpha K^2} + \log \left[\sin^2 \left(\tfrac{1}{2} \alpha K \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \right) \right] \right\}, \\
\varrho &= - \frac{\alpha K^2}{2 r^4 \sin^2 \left(\tfrac{1}{2} \alpha K \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \right)} \\
\frac{d \varphi}{d r} &= \frac{4}{\alpha r} - \frac{K}{r^2} \cdot \operatorname{cotg} \left(\tfrac{1}{2} \alpha K \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} \right) \right).
\end{aligned}\right| \tag{21}$$

Die Konstante a mußte herausfallen, weil auch in (19) die rechte Seite nur scheinbar von ihr abhängt.

Wir erörtern die Formeln für den Bereich $r_0 \leqq r \leqq r_0'$, wobei

$$\frac{1}{r_0'} = \frac{1}{r_0} + \frac{2 \pi}{\alpha K}$$

ist. Seinen Grenzen nähern sich φ und ϱ nach den Näherungen

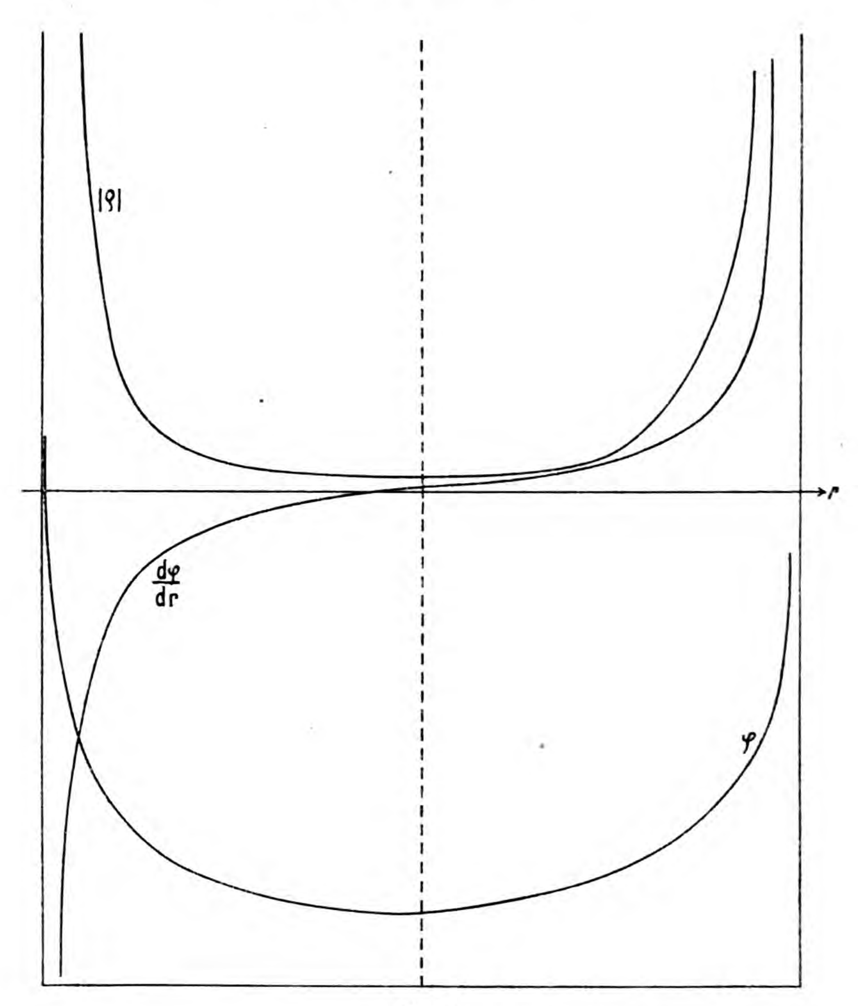


Fig. 4.

$$\varphi = \frac{1}{\alpha} \log \left[\tfrac{1}{2} \alpha \varrho_0 r^2 \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2 \right], \quad \frac{d\varphi}{dr} = \frac{2}{\alpha} \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r - r_0} \right),$$

$$\varrho = \frac{2}{\alpha r^2 \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2}$$

$$\varphi = \frac{1}{\alpha} \log \left[\tfrac{1}{2} \alpha \varrho_0 r^2 \left(1 - \frac{r}{r_0'}\right)^2 \right], \quad \frac{d\varphi}{dr} = \frac{2}{\alpha} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0' - r} \right),$$

$$\varrho = \frac{2}{a r^2 \left(1 - \frac{r}{r_0}\right)^2};$$

dazwischen liegt ein Minimum für φ und ϱ bei einem Werte von r', der näher an r_0 als an r_0' liegt (Fig. 4). Bei einem Werte r_1, der nur wenig größer ist als r_0, können wir eine Glühelektrode von hoher Temperatur annehmen. Aus der ihr eigentümlichen Grenzdichte ϱ_1 berechnet sich dann

$$r_0 = r_1 : \left(1 + \frac{1}{r_1} \sqrt{\frac{2}{a \varrho_1}}\right) \text{ und } \left|\frac{d\varphi}{dr}\right|_1 = \sqrt{\frac{2\varrho_1}{a}} - \frac{4}{a r_1}. \tag{22}$$

Dieselbe Rechnung für eine bei r_2 nahe von r_0' gelegene Glühelektrode ergibt:

$$\left|\frac{d\varphi}{dr}\right|_2 = \sqrt{\frac{2\varrho_2}{a}} + \frac{4}{a r_2}. \tag{23}$$

Der Vorzeichenunterschied rührt daher, daß (22) für eine konvexe, (23) für eine konkave Begrenzung der Elektronenwolke gilt. Auch dies Beispiel beweist wiederum den in § 1 ausgesprochenen allgemeinen Satz, daß bei hohen Temperaturen, wenn sich das Produkt aK annähernd allein aus den Radien der Begrenzungen berechnen läßt, die Dichte zur absoluten Temperatur proportional und bei geometrisch ähnlichen Räumen in entsprechenden Punkten zum Quadrate der linearen Abmessungen umgekehrt proportional ist.

Als Kennzeichen für die Gültigkeit dieser Lösung im ganzen Bereich müssen wir nach (20) betrachten, daß der Minimalwert von $a\varrho r^2$, nämlich

$$\frac{a^2 K^2}{2 r^2_{\min}} + 8 \gg 4$$

ist. Man wird es meist ersetzen können durch die nur wenig schärfere Bedingung

$$\frac{a^2 K^2}{2} \left(\frac{1}{r_0} + \frac{\pi}{a K}\right)^2 \gg 4,$$

da $\frac{1}{r_{\min}} > \frac{1}{r_0} + \frac{\pi}{aK}$ ist.

b) Annäherung für die Umgebung einer beliebigen, schwach gekrümmten Glühelektrode von hoher Temperatur. Da die vorgeschriebene Gestalt der Elektrode uns sofort eine Niveaufläche gibt, formen wir zunächst ohne Rücksicht auf unsere Differentialgleichung (4) den Ausdruck $\Delta\varphi$ so um, daß er nur von dem längs der Normalen gemessenen Abstand ν von dieser Fläche abhängt. Wir gehen aus vom Gaußschen Satz

$$-\int \frac{d\varphi}{dn}\, d\sigma = \int \Delta\varphi\, d\tau$$

und wenden ihn an auf einen Bereich zwischen zwei sehr benachbarten Niveauflächen, der seitlich durch eine Schar der gemeinsamen Normalen beider Flächen begrenzt ist (Fig. 5). Wir finden:

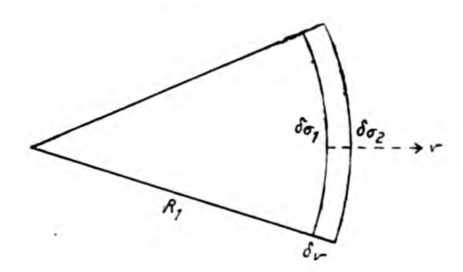


Fig. 5.

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\,\delta\sigma\right)_1 - \left(\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\,\delta\sigma\right)_2 = \Delta\varphi\,\delta\sigma\,\delta\nu$$

oder nach Division durch $\delta\sigma\,\delta\nu$

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial\nu^2} + \frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\cdot\frac{\partial\,(\log\delta\sigma)}{\partial\nu} = \Delta\varphi.$$

Die positive Richtung von ν sei die der fallenden Werte von φ. Die Hauptkrümmungsradien R_1 und R_2 einer Niveaufläche rechnen wir dann positiv, wenn ihr Krümmungsmittelpunkt auf der Seite der wachsenden φ-Werte liegt. In der Fig. 5 ist also R_1 ein positiver Krümmungsradius. Nun ziehen wir nach Gauß durch irgendeinen festen Raumpunkt zu allen Normalen von $\delta\sigma$ die Parallelen; diese erfüllen einen Raumwinkel $\delta\Omega$, und es ist $\delta\sigma = |R_1 R_2|\,\delta\Omega$. Bei unserer Differentiation nach ν ist $\delta\Omega$ konstant; also ist

$$\frac{\partial\log\delta\sigma}{\partial\nu} = \frac{1}{|R_1|}\,\frac{\partial\,|R_1|}{\partial\nu} + \frac{1}{|R_2|}\,\frac{\partial\,|R_2|}{\partial\nu}.$$

Nun ist aber

$$\frac{\partial\,|R_1|}{\partial\nu} = \pm 1 \qquad \frac{\partial\,|R_2|}{\partial\nu} = \pm 1,$$

und zwar gilt das Zeichen $+$, wenn R_1, bzw. R_2 positiv ist. Also folgt:

$$\Delta\varphi = \frac{\partial^2\varphi}{\partial\nu^2} + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}. \tag{24}$$

[Bestätigung: Legt man die z-Achse eines rechtwinkligen Achsenkreuzes parallel zu ν, die x- und die y-Achse parallel zu den Haupt-

krümmungsrichtungen von $\delta\sigma$, so ist $\frac{1}{R_1} = -\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$, $\frac{1}{R_2} = -\frac{\partial^2 z}{\partial y^2}$.
Aus den allgemein gültigen Formeln

$$\frac{\partial z}{\partial x} = -\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial x}}{\frac{\partial \varphi}{\partial z}} \qquad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{\frac{\partial \varphi}{\partial y}}{\frac{\partial \varphi}{\partial z}}$$

folgt aber für diese besondere Lage des Koordinatensystems:

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \left(-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}\right) : \frac{\partial \varphi}{\partial z} \qquad \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = \left(-\frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}\right) : \frac{\partial \varphi}{\partial z}.$$

Damit wird Formel (24) zur Identität.]

Nach (24) geht die Differentialgleichung (4) über in

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \nu^2} + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi}.$$

Diese ist bis auf Glieder mit $\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2$ erfüllt, wenn wir setzen:

$$-\frac{\partial \varphi}{\partial \nu} = \sqrt{\frac{2\varrho_0}{\alpha}}\, e^{-\frac{\alpha}{2}\varphi} - \frac{2}{\alpha}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right); \tag{25}$$

denn die Differentiation nach ν liefert dann, wenn man die Veränderlichkeit von $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ vernachlässigt,

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \nu^2} = \frac{\alpha}{2}\sqrt{\frac{2\varrho_0}{\alpha}}\, e^{-\frac{\alpha}{2}\varphi}\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}$$

$$= -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi} + \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\sqrt{\frac{2\varrho_0}{\alpha}}\, e^{-\frac{\alpha}{2}\varphi}$$

$$= -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi} - \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}.$$

Und aus (25) folgt durch weitere Integration

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\log\left[\tfrac{1}{2}\alpha\varrho_0\left(\frac{1 - e^{-\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)\nu}}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}}\right)^2\right]. \tag{25a}$$

Wie man sieht, geht dies im Grenzfall $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = 0$ in Gleichung (10) über.

In dieser Lösung fehlt die Integrationskonstante, welche dem K von § 2 entsprechen müßte. Da wir aber dort gesehen haben, daß in der Nähe einer Glühelektrode bei hinreichend hoher Temperatur der Zustand von K unabhängig ist, werden wir auch hier unbedenklich (25)

und (25a) unter diesen Bedingungen anwenden. In Hinblick auf (2) folgt dann unmittelbar aus (25), daß an der Elektrode selbst

$$\left|\frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right|_1 = \sqrt{\frac{2\varrho_1}{\alpha} - \frac{2}{\alpha}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)} \tag{26}$$

ist. Sonderfälle dieser Gleichung haben wir schon in (16a), (22) und (23) gefunden. Gleichung (34) wird eine weitere Bestätigung liefern. Da α negativ ist, wird die elektrische Feldstärke an der Elektrode vergrößert, wenn diese nach außen konvex ist, verkleinert, wenn sie konkav ist; als Maß dieser Veränderung findet sich die mittlere Krümmung $\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ der Elektrode. Bei den späteren physikalischen Überlegungen wird diese Gleichung eine entscheidende Rolle spielen.

Nach (25a) nähert sich die Funktion φ einer gekrümmten Fläche, an der sie unendlich wird, wie $-\frac{2}{\alpha} \log \nu$, also in derselben Weise, wie wir dies schon für ebene Flächen gesehen haben und für zylindrische in § 4 sehen werden. Wir erblicken darin ein Anzeichen (natürlich keineswegs einen mathematischen Beweis) dafür, daß man auch in drei Dimensionen für eine Lösung der Gleichung $\Delta \psi = e^{\psi}$ stets eine geschlossene Fläche vorschreiben kann, an der sie wie $-2 \log \nu$ unendlich wird. Das ist von Bedeutung für den Satz I in § 1.

§ 4. Lösungen in zwei Dimensionen.

a) Satz I: Geht man von zwei Veränderlichen x und y zu zwei neuen, u und v, durch die Substitution

$$w = w(z) \qquad (w = u + iv, \quad z = x + iy) \tag{27}$$

über, und setzt man

$$\psi = \varphi - \frac{2}{\alpha} \log \left|\frac{dz}{dw}\right|, \tag{27a}$$

so geht die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi} \tag{28}$$

über in:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2} = -\varrho_0 e^{-\alpha\psi}. \tag{29}$$

Beweis: Nach einem bekannten Satz aus der Theorie der komplexen Funktionen ist

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} = \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2}\right) \left|\frac{dw}{dz}\right|^2;$$

also kann man für (28) schreiben:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = - \varrho_0 \left| \frac{dz}{dw} \right|^2 e^{-\alpha \varphi}$$

$$= - \varrho_0 \, e^{-\alpha \varphi + 2 \log \frac{dz}{dw}} = - \varrho_0 \, e^{-\alpha \psi}$$

Nun ist aber $\frac{dz}{dw}$ eine Funktion von $u + iv$, und $\overline{\frac{dz}{dw}}$ eine von $u - iv$; an beiden ergibt daher die Operation $\frac{\partial^2}{\partial u^2} + \frac{\partial^2}{\partial v^2}$ den Wert Null, ebenso an ihrer Summe $2 \log \left| \frac{dz}{dw} \right|$. Also ist

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial v^2} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial v^2}$$

und damit ist der Satz bewiesen[1]). Er läßt sich ohne weiteres umkehren.

Trotz der Ähnlichkeit zu einem Satze über die Gleichung $\Delta \varphi = 0$ liegen die Verhältnisse hier weniger einfach, insofern bei dieser Transformation die Niveaulinien für φ nicht in die von ψ übergehen. Nun sind aber Glühelektroden durch sehr hohe positive Werte, kalte Elektroden durch hohe negative Werte von φ gekennzeichnet. Daher gilt der weitere Satz: Annähernd gehen bei der konformen Abbildung (27) die Elektroden wieder in solche der gleichen Art über; nur wo $\left| \frac{dw}{dz} \right|$ sehr große oder sehr kleine Werte hat, also in der Nähe singulärer Stellen der Abbildung, finden erhebliche Ausnahmen von dieser Regel statt. Diese können allerdings so weit gehen, daß bei der Transformation neue Elektroden auftauchen oder vorhandene verschwinden.

Eine einfache Rechnung beweist, daß

$$\psi = \frac{1}{\alpha} \left\{ \log (\alpha \varrho_0) - \log \left[\frac{8}{(1 - |w|^2)^2} \right] \right\} \tag{29a}$$

eine Lösung der Differentialgleichung (29) ist. Indem wir nach (27a) auf die durch die Abbildung (27) daraus hervorgehende Lösung der Differentialgleichung (28) schließen, finden wir wohl auf dem einfachsten Wege den Liouvilleschen Satz[2]):

1) Der Satz gilt auch, wenn ϱ_0 und α entgegengesetzte Vorzeichen haben; er ermöglicht auch in diesem Falle, Lösungen in einer Dimension in zweidimensionale umzugestalten.

2) J. Liouville, Journ. de mathém. (1) 18, 71, 1853.

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\left\{\log(\alpha\varrho_0) - \log\left[\frac{8\,|w'|^2}{(1-|w|^2)^2}\right]\right\} \tag{29b}$$

ist eine Lösung der Diferentialgleichung

$$\varDelta\varphi = -\varrho_0 e^{-\alpha\varphi},$$

wenn w irgendeine Funktion von $z = x + iy$ darstellt.

Da alle reellen Lösungen dieser Differentialgleichung in der Form (29b) enthalten sind, wie Bieberbach[1]) bewiesen hat, und man Satz I ohne weiteres aus dem Liouvilleschen gewinnen kann, so sind beide Sätze gleichwertig. Wir werden im folgenden meist Satz I zum Aufbau neuer Lösungen aus bekannten benutzen; diese bekannten Lösungen liefert uns § 2.

Andererseits lassen sich die Lösungen (8), (9) und (10) auch aus (29b) ableiten, indem man darin setzt:

$$w = e^{Cz}, \qquad w = \operatorname{cotg}(Cz), \qquad w = 1 - \frac{2x_0}{z}.$$

Setzen wir in (29b) $\alpha = -1$ und $\varrho_0 = -1$, so ergibt sie eine Lösung ψ der Differentialgleichung $\varDelta\psi = e^{\psi}$, welche bei der Annäherung an den Kreis vom Radius 1 aus seinem Innern positiv unendlich wird wie $-2\cdot\log(1-r)$. Bilden wir irgendeinen anders geformten Bereich konform auf den Kreis ab, so gewinnen wir nach dem Satz I in

$$\chi = \psi + 2\log\left|\frac{dw}{dz}\right|$$

sogleich eine andere Lösung derselben Differentialgleichung, welche an der Berandung des neuen Bereiches positiv unendlich wird wie $-2\cdot\log\nu$, wenn ν den Abstand von der Berandung bedeutet. Da, wenn die Abbildung in jedem Punkte konform ist, $dw:dz$ weder an seiner Begrenzung noch in seinem Innern null oder unendlich ist, so kommen auch keine neuen Unendlichkeitsstellen für χ hinzu. Damit ist also der in § 1 geforderte Beweis erbracht, daß es möglich ist, zu jeder zylindrischen Berandung eine Lösung von $\varDelta\psi = e^{\psi}$ zu finden, die auf ihr in der geschilderten Art positiv unendlich wird.

Für den daraus folgenden physikalischen Satz, daß die Dichte in einigem Abstande von der Elektrode bei genügend hoher Temperatur zu T proportional wird, liefern die folgenden Anwendungen wieder eine Reihe von Beispielen.

b) Anwendung auf die Abbildung $w = \log\frac{z}{r_0}$. In diesem

---

1) L. Bieberbach a. a. O. Dort findet man auch, wie aus φ das zugehörige $w(z)$ zu berechnen ist.

Falle ist, wenn wir unter r den Abstand vom Nullpunkt des Systems x, y verstehen,

$$u = \log \frac{r}{r_0}, \quad \left|\frac{dw}{dz}\right|^2 = \frac{1}{r^2}, \quad \varphi = \psi + \frac{1}{\alpha} \log r^2. \tag{30}$$

α) Wir nehmen ψ als nur von u abhängige Lösung der Gleichung (29) an und finden dann aus Fall a von § 2

$$\psi = \frac{1}{\alpha}\left\{\log[\mathfrak{Sin}^2(Cu)] - \log\frac{2C^2}{\alpha\varrho_0}\right\} \qquad (C > 0)$$

(27a) liefert dann

$$\left.\begin{aligned}
\varphi &= \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left(\frac{\alpha\varrho_0 r^2}{2C^2}\right) + \log\left[\mathfrak{Sin}^2\left(C\log\frac{r}{r_0}\right)\right]\right\} \\
&= \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left(\frac{\alpha\varrho_0 r^2}{8C^2}\right) + \log\left[\left(\left(\frac{r}{r_0}\right)^C - \left(\frac{r_0}{r}\right)^C\right)^2\right]\right\} \\
\varrho &= -\frac{2C^2}{\alpha r^2\, \mathfrak{Sin}^2\left(C\log\frac{r}{r_0}\right)} = -\frac{8C^2}{\alpha r^2\left(\left(\frac{r}{r}\right)^C - \left(\frac{r_0}{r}\right)^C\right)}, \\
\frac{d\varphi}{dr} &= \frac{2}{\alpha r}\left[1 + C\,\mathfrak{Cotg}\left(C\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)\right].
\end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Zur Erörterung nehmen wir zunächst $r > r_0$ an. Für $r = r_0$ wird φ und $|\varrho|$ positiv unendlich, bei einem wenig größeren Wert muß also eine Glühelektrode angenommen werden. Für sehr große Werte von r wird φ negativ unendlich und $|\varrho| = 0$ entsprechend den Formeln:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\left\{2(1 + C)\log\left(\frac{r}{r_0}\right) + \log\left(\frac{\alpha\varrho_0 r_0^2}{8C^2}\right)\right\}, \qquad \varrho = \frac{8C^2}{\alpha r_0^2}\left(\frac{r_5}{r}\right)^{2(1+C)}$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{2(1 + C)}{\alpha r}.$$

Es ist das der Zustand außerhalb eines glühenden Zylinders, wenn ein entgegengeschaltetes Feld die Elektronen gegen ihn drückt (Fig. 6).

Ist hingegen $r \leq r_0$, so haben wir zwar wiederum bei r_0 positiv unendliche Werte von φ, so daß bei einem etwas kleineren Wert eine Glühelektrode liegen muß. Für $r = 0$ aber ergeben sich drei verschiedene Möglichkeiten, je nach dem Wert der Konstanten C. Für kleine r gilt nämlich die Näherung:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\left\{2(1 - C)\log\left(\frac{r}{r_0}\right) + \log\left(\frac{\alpha\varrho_0 r_0^2}{8C^2}\right)\right\}, \qquad \varrho = \frac{8C^2}{\alpha r_0^2}\left(\frac{r_0}{r}\right)^{2(1-C)}$$

$$\frac{d\varphi}{dr} = \frac{2(1 - C)}{\alpha r}.$$

Ist $C < 1$, so wird hier φ und $|\varrho|$ positiv unendlich, es muß also bei kleinem r eine zweite Glühelektrode liegen, die Lösung stellt den

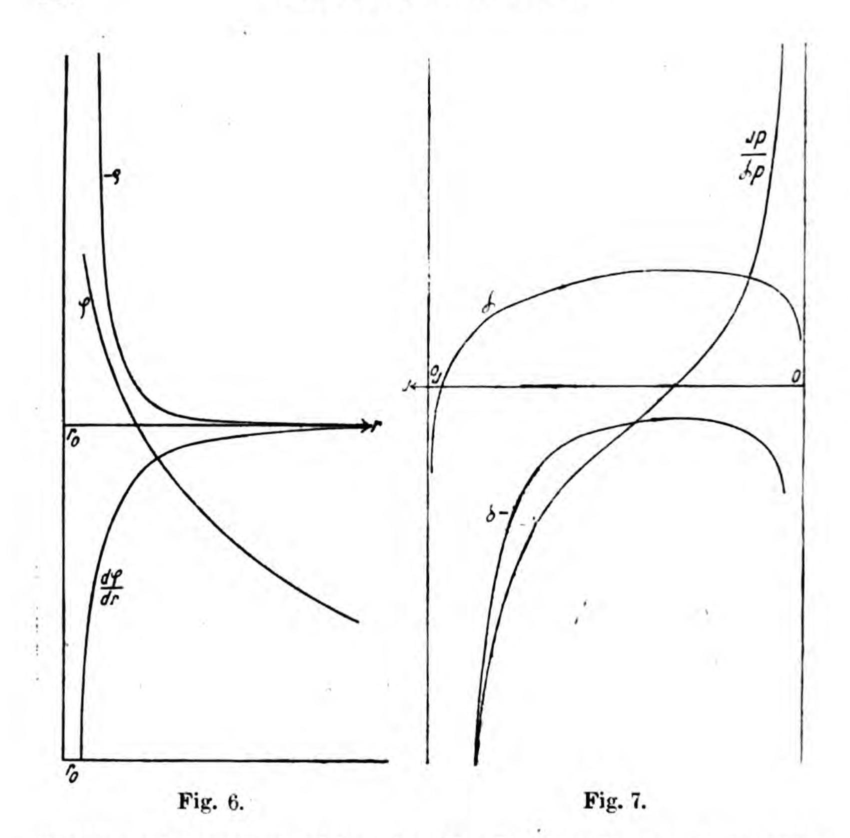


Fig. 6. Fig. 7.

Zustand zwischen zwei solchen dar (Fig. 7). Ist $C > 1$, so wird aber φ negativ unendlich und $\varrho = 0$; es muß dort also eine kalte Elektrode angenommen werden, welche vermöge ihres hohen negativen Potentials die Elektronen an den glühenden Zylinder drückt (Fig. 8). Ist endlich $C = 1$, so bleibt unsere Lösung, die sich dann in der einfachen Form

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left(\frac{\alpha \varrho_0 r_0^2}{8}\right) + 2\log\left(1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)\right\}, \\ \frac{d\varphi}{dr} &= -\frac{4}{\alpha}\frac{r}{(r_0^2 - r^2)}, \qquad \varrho = \frac{8}{\alpha r_0^2}\frac{1}{\left(1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right)^2} \end{aligned}\right\} \quad (31\text{a})$$

schreiben läßt, im Nullpunkt regulär und stellt den Zustand in einem glühenden Hohlzylinder dar (Fig. 9). Die Möglichkeit, die singuläre Stelle bei $r = 0$ zu beseitigen, beruht darauf, daß sie einmal infolge

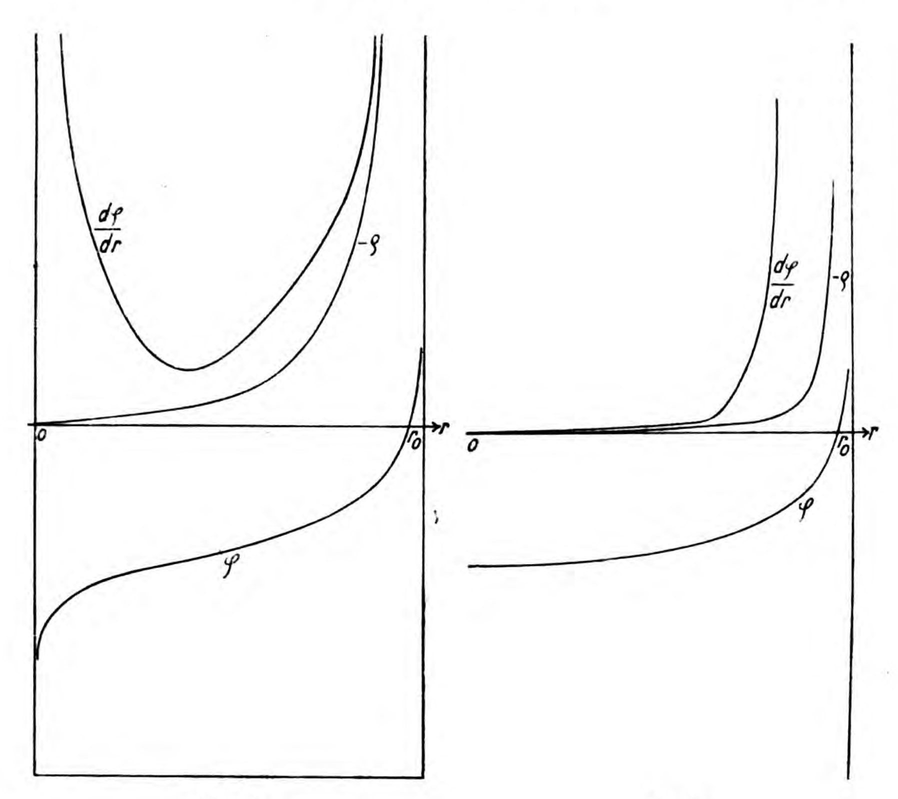


Fig. 8. Fig. 9.

des Unendlichwerdens von $\frac{d^2w}{dz^2}$, das andere Mal aber als Eigenschaft der obigen Funktion $\log\left(\mathfrak{Sin}^2\left(C\log\frac{r}{r_0}\right)\right)$ auftritt. Setzt man $C=1$, so heben sich diese Singularitäten gegeneinander auf.

β) Aus Fall b von § 2 finden wir, wenn wir wiederum ψ als Funktion von u allein annehmen,

$$\left.\begin{aligned} &\varphi = \frac{1}{a}\left\{\log\left(\frac{a\varrho_0 r^2}{2C^2}\right) + \log\left[\sin^2\left(C\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)\right]\right\}; \\ &\varrho = \frac{2C^2}{ar^2\sin^2\left(C\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)} \qquad \frac{d\varphi}{dr} = \frac{2}{ar}\left[1+\operatorname{cotg}\left(C\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)\right] \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (C>0) \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

Diese Lösung trägt einen periodischen Charakter und eignet sich deshalb nur zur Darstellung des Zustandes zwischen zwei Glühelektroden,

die aber ähnlich wie in dem entsprechenden ebenen Fall, noch aus verschiedenem Material sein können (Fig. 10). Sind sie aus gleichem Material, so ist für die eine r wenig größer als r_0, für die andere wenig kleiner als $r_0 e^{\frac{\pi}{C}}$. Das Potential- und Dichteminimum liegt näher bei dem kleineren Wert r_0. Wenn sie im Material verschieden sind, können aber auch beide Glühelektroden nahe bei r_0 oder nahe bei

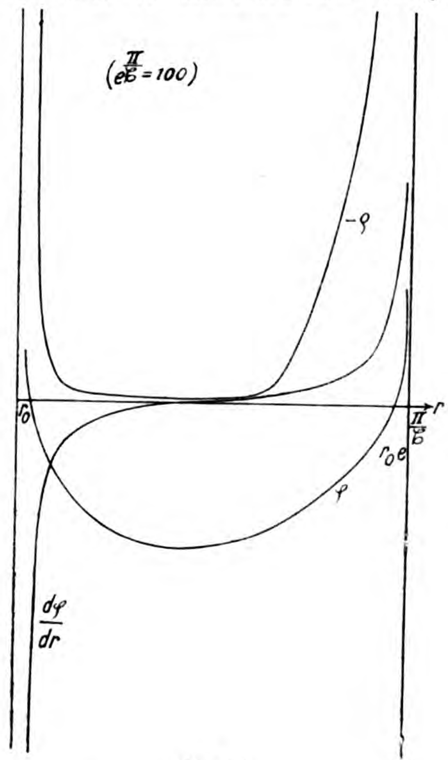


Fig. 10.

$r_0 e^{\frac{\pi}{C}}$ angenommen werden; wir haben dasselbe schon bei dem Fall b des § 2 gesehen.

γ) Die Übertragung von Fall c endlich ergibt:

$$\left.\begin{aligned} \varphi = \frac{1}{\alpha} \log\left[\tfrac{1}{2}\alpha\varrho_0 r^2 \left(\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)^2\right]; \quad \frac{d\varphi}{dr} = \frac{2}{\alpha r}\left[1 + \left(\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)^{-1}\right]; \\ \varrho = \frac{2}{\alpha r^2 \left(\log\left(\frac{r}{r_0}\right)\right)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{33}$$

Hier darf r sowohl $> r_0$ als $\leqq r_0$ angenommen werden. In der Nähe von r_0 liegt jedenfalls eine Glühelektrode, der negativ unendliche Wert des φ für $r = +\infty$ weist darauf hin, daß bei großen r irgendwo eine kalte Elektrode sein muß, während der positiv unendliche Wert für $r = 0$ auf das Auftreten einer Glühelektrode bei kleinen r hinweist (Fig. 11).

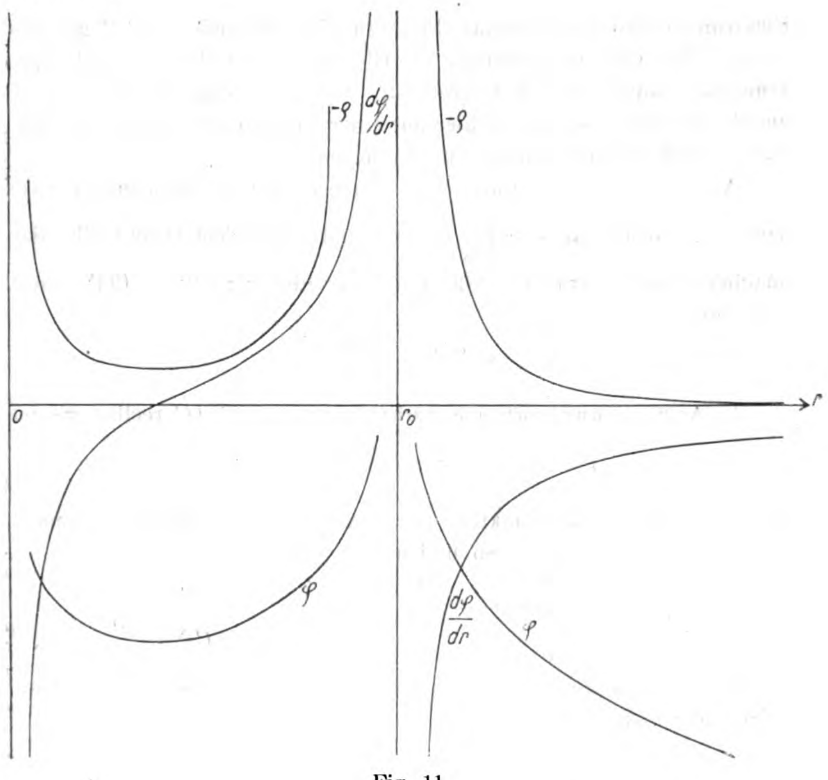


Fig. 11.

Trotzdem wir hier sehr viele Fälle für den Zustand zwischen zwei konzentrischen Zylinderelektroden kennen gelernt haben, muß dennoch das Randwertproblem, aus den Grenzdichten und den Radien den Zustand zu bestimmen, stets nur eine, aber auch immer eine Lösung zulassen. Da nämlich jedes derartige Problem mit einem der in § 2 besprochenen wesensgleich ist, überträgt sich der dortige Eindeutigkeits- und Existenzbeweis.

In der nächsten Umgebung einer hocherhitzten Elektrode werden

alle die hier gegebenen Lösungen identisch. Um den Grenzwert der Feldstärke festzustellen, brauchen wir uns deshalb nur an (33) zu halten. Soll für $r = r_1$ die Dichte gleich ϱ_1 sein, so folgt daraus:

$$\log\left(\frac{r_1}{r_0}\right) = \mp \frac{1}{r_1}\sqrt{\frac{2}{\alpha \varrho_1}}, \quad \left|\frac{d\varphi}{dr}\right|_1 = \sqrt{\frac{2\varrho_1}{\alpha} \pm \frac{2}{\alpha r_1}}. \tag{34}$$

Das obere Zeichen gilt, wenn $r_1 < r_0$, wenn also der Zylinder der Elektronenwolke seine konkave Seite zukehrt, im anderen Fall gilt das untere. Dies ist ein Sonderfall von Gleichung (26), da hier ein Hauptkrümmungsradius unendlich groß ist. Diese Bestätigung von (26) ist um so wertvoller, als wir es hier mit einer vollkommen strengen Lösung unserer Differentialgleichung zu tun haben.

Aus Liouvilles Formel (29b) ergeben sich die Gleichungen (31) und (32), indem man $w = \left(\frac{z}{r_0}\right)^C$ setzt und je nachdem C als reelle oder imaginäre Zahl betrachtet. (31a) ist dasselbe wie (29a); (33) erhält man durch

$$w = 1 - 2\frac{\log r_0}{\log z}.$$

b) Anwendung auf die Abbildung $w = z^C$ (C reell). Es ist

$$v = r^C \sin(C\vartheta) \qquad \left|\frac{dw}{dz}\right| = C r^{C-1}.$$

Wir betrachten φ als Funktion von v allein und bestimmen es gemäß der Formel (10) in § 2. So finden wir:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\log\left[\frac{1}{2}\frac{\alpha\varrho_0}{C^2}\left(r\sin(C\vartheta) - \frac{b}{r^{C-1}}\right)^2\right]; \quad \varrho = \frac{2C^2}{\alpha\left(r\sin C\vartheta - \frac{b}{r^{C-1}}\right)^2}. \tag{35}$$

Die Integrationskonstante b setzen wir zunächst gleich Null. Die Niveaulinien haben dann die Gleichung

$$r\sin(C\vartheta) = r_{\min},$$

wobei wir die Konstante sogleich entsprechend ihrer Bedeutung als kleinsten auf der Linie möglichen Wert von r bezeichnet haben; die Linie $r_{\min} = 0$ setzt sich aus den Halbstrahlen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{C}$ zusammen; an ihnen wird $\varphi = \infty$; für die Halbierende des von ihnen eingeschlossenen Winkels, nämlich bei $\vartheta = \frac{\pi}{2C}$ wird $r = r_{\min}$. Die Glühelektrode muß auf der Innenseite dieses Winkels dicht an den Halbstrahlen $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{C}$ liegen, also annähernd selbst aus zwei

Halbebenen bestehen, die sich unter dem Winkel $\frac{\pi}{C}$ schneiden: nur ist die Spitze dieses Winkels ein wenig abgestumpft. Ist $C > 1$, so bildet die Elektrode einen einspringenden Winkel, ist $\frac{1}{2} \leq C < 1$, so hat sie eine vorspringende Kante. Der Wert $C = 1$ führt natürlich auf die Gleichung (10) zurück; bei $C = \frac{1}{2}$ ist die Glühelektrode eine planparallele

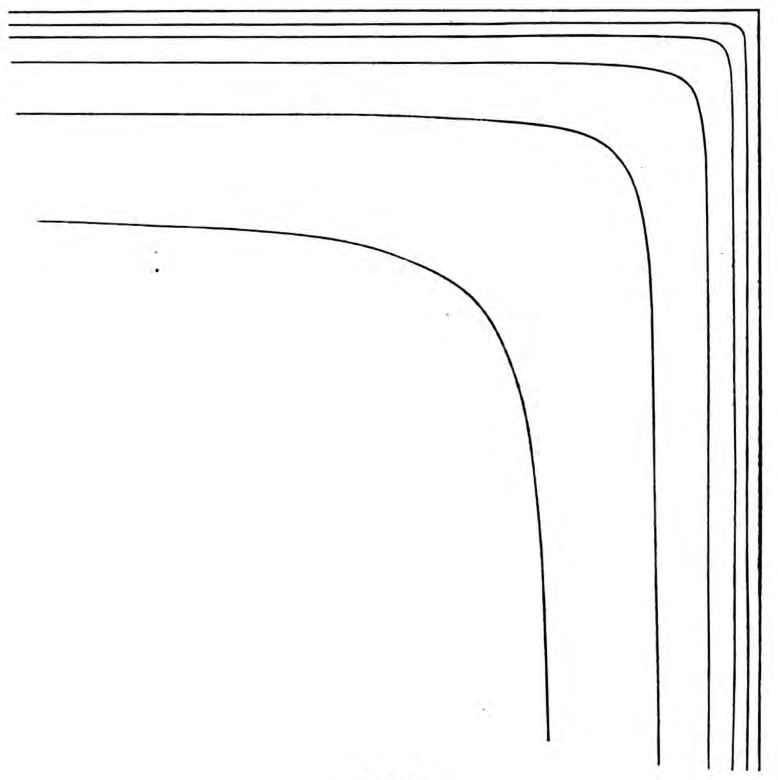


Fig. 12.

Platte, die nahe bei $r = 0$ eine Kante hat und sich schon in der Nähe dieser Kante ein wenig verjüngt. Die Fälle $C = 2$, $C = \frac{2}{3}$ und $C = \frac{1}{2}$ zeigen die Figuren 12, 13, 14. Für je zwei benachbarte unter den eingezeichneten Niveaulinien (ausgenommen die Geraden $\vartheta = 0$ und $\vartheta = \frac{\pi}{C}$) stehen die Werte von $r_{\min}$ und damit von ϱ in einem konstanten Verhältnis, so daß zwischen ihnen immer dieselbe Potential-

differenz besteht. Nur sind in Fig. 14 auch noch einige dazwischenliegende Niveaulinien gestrichelt gezeichnet.

Geht man statt auf (10) auf (8) oder (9) zurück, so erhält man:

$$\varphi = \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left[r^{1-C}\,{\mathfrak{Sin} \atop \sin}\left(K(r^C \sin C\vartheta - b)\right)\right]^2 - \log\left(\frac{2\,C^2 K^2}{\alpha\varrho_0}\right)\right\}.$$

Gilt das Zeichen Sin, so steht der nahe bei $r^C \sin C\vartheta = b$ gelegenen

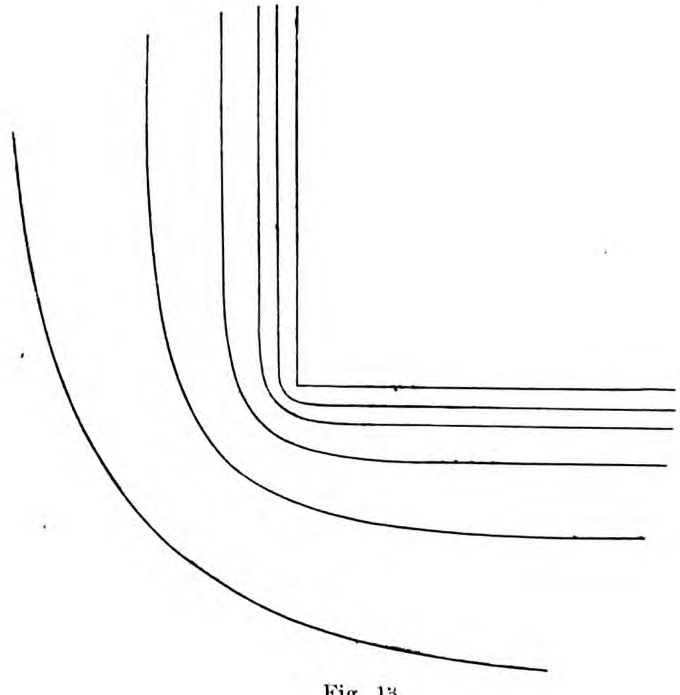


Fig 13.

Glühelektrode in großem Abstande eine kalte Elektrode gegenüber und ein elektrisches Feld drückt die Elektronenschicht gegen jene; gilt dagegen sin, so liegt nahe vór der Kurve $r^C \sin C\vartheta = \frac{\pi}{K} + b$ eine zweite Glühelektrode.

c) Anwendung auf die Abbildung $z = w + \frac{a^2}{w}$. In diesem Falle ist

$$w = \tfrac{1}{2}\,(2 + \sqrt{z^2 - 4a^2}) > a,$$

$$\frac{dw}{dz} = \tfrac{1}{2}\left(1 + \frac{z}{\sqrt{z^2 - 4a^2}}\right) = \tfrac{1}{2}\,\frac{w}{\sqrt{z^2 - 4a^2}}.$$

Die Linien $|w| = \text{const}$ sind die konfokalen Ellipsen

$$\frac{x^2}{\left(|w| + \frac{a^2}{|w|}\right)^2} + \frac{y^2}{\left(|w| - \frac{a^2}{|w|}\right)^2} = 1,$$

für $w = a$ artet die Ellipse aus in die gerade Verbindung der Brennpunkte $z = \pm 2a$. In letzteren ist $dw:dz$ unendlich groß, man erhält also bei Anwendung des obigen Satzes neue Glühelektroden. Trotzdem kann man die Lösungen (31), (32) und (33) zur Darstellung der

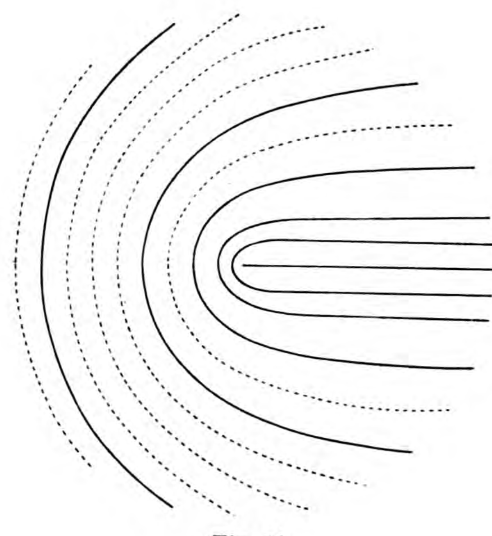


Fig. 14.

Elektronenverteilungen zwischen (annähernd) konfokal-elliptischen Elektroden verwenden, wenn nur die innere Elektrode den Brennpunkten nicht zu nahe kommt, also einen nicht zu nahe bei a gelegenen Wert von $|w|$ hat. Man braucht dazu in diesen Gleichungen für φ nur r durch $|w|$ zu ersetzen und $-\frac{2}{a}\log\frac{dw}{dz}$ additiv hinzuzufügen. Die Niveaulinien sind im Gegensatz zu den Lösungen von $\Delta\varphi = 0$ keine Ellipsen, da $\left|\frac{dw}{dz}\right|$ nicht nur von $|w|$ abhängt. Sind beide Elektroden Glühelektroden und von gleichem Material, so liegen auf der gemeinsamen großen Achse Sattelwerte des Potentials.

Kapitel II: Physikalische Folgerungen.

§ 5. Die Elektronenwolke als Kapillarhaut.

Wir knüpfen hier an die Überlegungen von § 2 an, in welchem es sich um ebene, zueinander parallele Elektroden handelte; und zwar wollen wir uns an die Näherung halten, welche eintritt, wenn die Grenzdichte ϱ_g [1]) an den Glühelektroden

$$|\varrho_g| \gg |\alpha| K^2 \tag{36}$$

ist. An Gl. (13) und (14) haben wir gesehen, daß dann der Zustand in nächster Nähe der Elektroden von K unabhängig ist.

Wir berechnen nun die elektrische Energie pro Flächeneinheit einer Glühelektrode. Sie ist im Fall b [Formel (9) und Fig. 2], vgl. auch (16a)

$$u_e = \tfrac{1}{2}\int_{x_1}^{x_m}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx = \frac{K^2}{2}\int_{x_1}^{x_m}\operatorname{cotg}^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x-x_0)\right)dx$$

$$= \frac{1}{|\alpha|}\left[\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} - \frac{\pi}{2}K\right]$$

oder in Hinblick auf (36)

$$u_e = \frac{1}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}, \tag{37}$$

also unabhängig von K. Deswegen werden wir auch erwarten, im Fall c [Formel (10) und Fig. 3], der aus b durch den Übergang zu $K=0$ zu gewinnen ist, denselben Wert zu erhalten; in der Tat ist in ihm nach Gleichung (15) und (16)

$$u_e = \tfrac{1}{2}\int_{x_1}^{\infty}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx = \frac{2}{\alpha^2}\int_{x_1}^{\infty}\frac{dx}{\left[x - x_1 + \sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_g}}\right]^2} = \frac{1}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}. \tag{37'}$$

Im Falle c [Formel (8) und Fig. 1] ist aber zu bedenken, daß ohne die Elektronenschicht das im Unendlichen herrschende Feld von der Stärke K bis an die Glühelektrode reichte. Als elektrische Energie dieser Schicht muß daher angesehen werden [hier ist wiederum (16a) zu berücksichtigen]

$$u_e = \tfrac{1}{2}\int_{x_1}^{\infty}\left[\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 - K^2\right]dx = \frac{K^2}{2}\int_{x_1}^{\infty}\left[\mathfrak{Cotg}^2\left(\tfrac{1}{2}\alpha K(x-x_0)\right) - 1\right]dx$$

$$= \frac{1}{|\alpha|}\left[\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} - K\right].$$

1) Diese Größe war bisher immer mit ϱ_1 bezeichnet.

was unter Berücksichtigung von Bedingung (36) wieder auf

$$u_e = \frac{1}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} \tag{37''}$$

führt.

Einfacher noch ist die Berechnung der gesamten elektrischen Ladung pro Flächeneinheit einer Glühelektrode. Man findet im Fall b nach (16a):

$$E = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_1 - \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x_m} = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_1 = -\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}. \tag{38}$$

Im Fall b ist

$$E = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_1 - \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=\infty} = -\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} \tag{38'}$$

und im Fall a findet man wegen (36) dasselbe, nämlich

$$E = \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_1 - \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=\infty} = -\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}+K} = -\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} = -\sqrt{2\frac{\varrho_g}{\varepsilon}kT}. \tag{38''}$$

Die kinetische Energie pro Flächeneinheit stimmt ebenfalls überein; denn die Zahl der Elektronen pro Flächeneinheit ist E/ε und, da jedes die mittlere kinetische Energie $\frac{3}{2}kT$ besitzt, ist

$$u_k = \frac{3}{2}\frac{kT}{\varepsilon}E = \frac{3}{2|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}. \tag{39}$$

Die Gesamtenergie pro Flächeneinheit beträgt daher

$$u = u_e + u_k = \frac{5}{2|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} = \frac{5}{2}\left(\frac{kT}{|\varepsilon|}\right)^{3/2}(2|\varrho_g|)^{1/2}. \tag{40}$$

Nun fragen wir nach den Kraftwirkungen der Elektronenschicht. Auf die Fläche der Glühelektrode übt das elektrische Feld einen Zug

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_1^2 = \frac{\varrho_g}{\alpha}$$

nach (16a) aus, die Wärmebewegung der Elektronen aber, deren Zahl pro Volumeneinheit an der Oberfläche $\frac{\varrho_g}{\alpha}$ ist, einen Druck vom Betrage

$$\frac{\varrho_g}{\varepsilon}kT = \frac{\varrho_g}{\alpha}. \tag{41}$$

In Summa erfährt die Fläche einer ebenen Glühelektrode daher keine Kraftwirkung in der Richtung ihres Lotes. In einer zu ihr parallelen, also zu den Kraftlinien senkrechten y-Richtung addiert sich aber der Druck des elektrischen

Feldes $p_{yy} = \frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2$ — nur ist im Fall a der Druck $\frac{1}{2}K^2$, der vom äußeren Felde herrührt, abzuziehen, also $p_{yy} = \frac{1}{2}\left(\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 - K^2\right)$ — zum Molekulardruck der Elektronen. Der Gesamtbetrag des ersteren für die ganze Elektronenschicht ist im Fall b $\frac{1}{2}\int\limits_{x_1}^{x_m}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx$, im Fall c $\frac{1}{2}\int\limits_{x_1}^{\infty}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx$ und im Fall a $\frac{1}{2}\int\limits_{x_1}^{\infty}\left(\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 - K^2\right) dx$, also stets gleich u_e; der des letzteren $\frac{1}{a}\int\limits_{x_1}^{x_m}\varrho\, dx$ im Fall a, $\frac{1}{a}\int\limits_{x_1}^{\infty}\varrho\, dx$ im Fall b und c, also stets gleich $\frac{E}{a} = \frac{1}{|a|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{a}}$. Bedienen wir uns des aus der Kapillaritätstheorie bekannten Begriffes der „Oberflächenspannung", so können wir daher nach (37) und (38) sagen: In der Elektronenschicht herrscht eine negative Oberflächenspannung (ein „Oberflächendruck") vom Betrage

$$\sigma = \frac{2}{|a|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{a}} = 2\left(\frac{kT}{|\varepsilon|}\right)^{3/2}(2|\varrho_g|)^{1/2}. \tag{42}$$

Nach (26) ist an einer beliebigen, aber schwach gekrümmten Fläche

$$\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\nu}\right)^2 = \frac{\varrho_g}{a} + \frac{2}{|a|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{a}}\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right),$$

da wir folgerichtigerweise das Glied mit $\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)^2$ vernachlässigen müssen. Von diesem Zug nach außen ist aber wiederum abzuziehen der in (41) berechnete Molekulardruck. Der Vergleich mit (42) beweist daher den Satz: Eine schwach gekrümmte Glühelektrode erfährt einen „Kapillardruck" vom Betrage

$$-\sigma\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right). \tag{43}$$

Nach der Definition des Vorzeichens der Krümmungsradien, die wir in § 3 gegeben haben, ist dieser „Druck" ein nach außen gerichteter Zug, wenn die Elektrode ihre konvexe Seite nach außen kehrt, dagegen ein richtiger Druck nach innen, wenn sie gegen die Elektronenschicht konkav ist. Daß es sich hier somit umgekehrt verhält, wie bei den eigentlichen Kapillarerscheinungen, liegt daran, daß eine mate-

rielle Oberfläche eine (positive) Oberflächenspannung hat, die Elektronenschicht aber einen Oberflächendruck. Naturgemäß sind alle Wirkungen dieses Druckes von derselben Art, wie die einer Oberflächenspannung, aber von entgegengesetztem Sinn. Selbstverständlich ist auch dieser Satz an die in (36) ausgesprochene Bedingung geknüpft, welche aussagt, daß die äußeren Einwirkungen nicht bis an die Glühelektrode selbst heranreichen.

Wir können den Inhalt dieses Paragraphen zusammenfassen in den weiteren Satz: Obwohl, wie § 2 zeigt, die Ausdehnung der Elektronenschicht sehr stark von den (dort durch die Konstante K gemessenen) äußeren Einwirkungen abhängt, ist doch ihre Energie, ihre elektrische Ladung und ihr Oberflächendruck unabhängig von ihnen und nur durch die Temperatur und das Material der Elektrode bestimmt, solange sie nicht die durch die Bedingung (36) gezogenen Grenzen überschreiten.

Mit einem Gase hat die Elektronenschar in diesem Zustand kaum eine Ähnlichkeit. Fragt man, warum die elektrostatische Abstoßung der Elektronen eine von den Wirkungen molekularer Kräfte so ganz abweichende Folge haben kann, so findet man leicht ihr zu langsames Abklingen mit dem Abstande als Grund dafür. In den gastheoretischen Ableitungen der Zustandsgleichung aus dem Virialsatz z. B. spielt das Virial aller Molekeln auf ein hervorgehobenes eine Rolle; ist $f(r)$ die Kraft zwischen zwei Molekeln im Abstande r, so ist es durch das Integral

$$\int d\Omega \int_{a_0}^{\infty} P r^3 f(r)\, dr$$

gegeben, wo $d\Omega$ einen körperlichen Winkel, in dessen Spitze das hervorgehobene Molekül liegt, und P die Dichte der Gasmolekeln bedeutet[1]. Damit die Betrachtung durchführbar ist, muß dies Integral einen bestimmten endlichen Wert haben. Das ist aber nicht der Fall, wenn man

$$f(r) = \frac{\varepsilon^2}{4\pi r^2}$$

setzt.

Die strengen Formeln von § 4 setzen uns in den Stand, den Einfluß wenigstens des einen Krümmungsradius auf die Energie usw. zu

1) Vgl. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie II, § 53 (Leipzig 1898).

berechnen. Bei dem Hohlzylinder z. B., für dessen Inneres die Gleichungen (31a) gelten, ist die elektrische Energie pro Flächeneinheit

$$u_e = -\frac{\frac{1}{|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}}{1-\frac{2}{r_1}\sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_1}}} + \frac{4}{\alpha^2 r_1}\log\left(\frac{2}{r_1}\sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_g}}\right),$$

die elektrische Ladung

$$E = \frac{-\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}}{1-\frac{2}{r_1}\sqrt{\frac{2}{\alpha\varrho_g}}}$$

und die kinetische Energie

$$u_k = \frac{\frac{3}{2|\alpha|}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}}}{1-\frac{3}{r_1}\sqrt{\frac{3}{\alpha\varrho_g}}}.$$

Mit wachsendem r_1 gehen diese Ausdrücke in (37), (38), (39) über.

§ 6. Die Thermodynamik der Elektronenschicht.

Als letzte Aufgabe bleibt uns die Bestimmung der Grenzdichte ϱ_g als Funktion der Temperatur und der Eigenschaften der Glühelektrode. Wir denken uns dazu die letztere als einen großen Körper von der Oberfläche O, die überall so schwach gekrümmt ist, daß der Kapillardruck $\sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)$ nirgends einen erheblichen Betrag erreicht. Sie erleidet dann keinen Druck von ihrer Elektronenhülle, und da sie nach unseren Voraussetzungen im vollständig leeren Raum liegt, so ist der Druck p überhaupt gleich Null. Alle Kraftwirkungen der Elektronenschicht wirken lediglich auf eine Vergrößerung von O hin. Bei einem Zuwachs dO leistet die Arbeit σdO. Durch T und O, sowie durch das Material der Elektrode, ist die Schicht offenbar vollständig bestimmt.

Nach (38) ist die Zahl der Grammmoleküle der Elektronen (ein Grammmolekül $= {}^1/_{1800}$ g) für die Flächeneinheit

$$\nu = -\frac{E}{N\varepsilon} = \frac{1}{N\varepsilon}\sqrt{\frac{2\varrho_g}{\alpha}} = \frac{1}{N\varepsilon}\sqrt{\frac{2\varrho_g kT}{\varepsilon}} \qquad (N = 6{,}2\cdot 10^{23})\,; \qquad (44)$$

die Gesamtzahl n dieser Mole, ihre Gesamtenergie U und der Ober-

flächendruck σ beträgt nach (40) und (42), sowie der Beziehung $Nk = R$

$$n = \nu O, \qquad U = \tfrac{5}{2} R \nu O T = \tfrac{5}{2} n R T, \qquad \sigma = 2 R \nu T = 2 \frac{n}{O} R T. \tag{45}$$

Die Entropie ist aus der Differentialgleichung zu berechnen:

$$d S = \frac{1}{T} (d U + \sigma d O - \mu d n). \tag{46}$$

Die Hinzufügung des letzten Gliedes ist notwendig, weil die Zahl n der Elektronen sich nach (45) mit O und wegen des Faktors ν auch mit T ändert. Der Faktor μ von dn ist in der Bezeichnungsweise von Gibbs[1]) das thermodynamische Potential der Elektronen. Nach den allgemeinen thermodynamischen Gleichgewichtsbedingungen muß es in allen Phasen, die miteinander in Berührung stehen, also hier in der Elektronenschicht und in der Elektrode den gleichen Wert haben. μ muß demnach hier als eine von den Materialeigenschaften abhängige Funktion der Temperatur allein (da der Druck Null ist) betrachtet werden.

In (46) drücken wir nun die Differentiale dU und dn nach (45) durch dT und dO aus:

$$d S = \left(\tfrac{9}{2} R \nu - \frac{\mu \nu}{T}\right) d O + \left[\frac{O}{T}\left(-\mu \frac{d \nu}{d T} + \tfrac{5}{2} R \left(\nu + T \frac{d \nu}{d T}\right)\right) d T\right]. \tag{46a}$$

Die Klammern sind die Differentialquotienten $\left(\frac{\partial S}{\partial O}\right)_T$ und $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_O$. Aus jedem von ihnen können wir $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial T \partial O}$ bilden; setzen wir beide Werte einander gleich, so finden wir für ν die Differentialgleichung

$$\frac{d \nu}{d T} = \nu \left(\frac{5}{4 T} + \frac{1}{2 R} \frac{d}{d T}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right),$$

deren Lösung lautet:

$$\nu = C T^{5/4} e^{\frac{\mu}{2 R T}}. \tag{47}$$

Nach (44), (45) und (46) folgt daraus unmittelbar:

$$\left.\begin{aligned} \varrho_s = \frac{(N \varepsilon)^3}{2 R} C^2 T^{3/2} e^{\frac{\mu}{R T}}; \quad u = \tfrac{5}{2} R C T^{9/4} e^{\frac{\mu}{2 R T}}; \quad \sigma = 2 R C T^{9/4} e^{\frac{\mu}{2 R T}} \\ S = C O \left(\tfrac{9}{2} R - \frac{\mu}{T}\right) T^{5/4} e^{\frac{\mu}{2 R T}} + \text{const.} \end{aligned}\right\} \tag{48}$$

---

1) J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, Leipzig 1892, S. 66f. In der Bezeichnung der Vorlesungen über Thermodynamik von M. Planck sind die den μ entsprechenden Größen gleich $T \frac{\partial \Phi}{\partial m}$ und daher nach Formel (149) für im Gleichgewicht befindliche Phasen einander gleich.

Die Bedeutung des thermodynamischen Potentiales μ erhellt aus der Differentialgleichung

$$d S_m = \frac{1}{T} (d U_m - \mu d n)$$

für die Entropie S_m und die Energie U_m der Elektrode (das sonst übliche Glied $p dV$ fällt wegen $p = 0$ hier fort). Es folgt daraus, wenn $F_m = U_m - T S_m$ die freie Energie bedeutet:

$$\mu = \left(\frac{\partial F_m}{\partial n} \right)_T \tag{49}$$

— μ ist also die Arbeit, die aufzuwenden ist, wenn man der Elektrode ein Mol Elektronen bei konstanter Temperatur entzieht. In Übertragung eines bekannten Begriffs der physikalischen Chemie kann man μ als die Elektronenaffinität der Elektrodensubstanz bezeichnen. Die Differenz $\frac{\mu_a - \mu_b}{N \varepsilon}$ für zwei verschiedene Körper b und a gibt die Voltasche Potentialdifferenz zwischen ihnen an[1]. Solange über deren Werte bei hohen Temperaturen nichts bekannt ist, läßt sich genau genommen aus den obigen Formeln über die Funktion $\varrho_g(T)$ usw. gar nichts aussagen. Wir kommen in § 8 noch einmal auf diesen Punkt zurück.

Immerhin dürfte feststehen, daß bei allen Temperaturen μ negativ ist. In der Gleichung für S unter (48) verschwindet dann der erste, von T abhängige Summand bei $T = 0$; da wir verlangen müssen, daß die Entropie der Elektronenschicht wie diese selbst beim absoluten Nullpunkt verschwindet, müssen wir somit (wie bei der Hohlraumstrahlung) die Integrationskonstante der genannten Formel fortlassen und schreiben:

$$S = C O \left(\tfrac{9}{2} R - \frac{\mu}{T} \right) T^{5/4} e^{\frac{\mu}{2 R T}}. \tag{49a}$$

Dieser Schluß auf das Verschwinden der Integrationskonstanten ist uns aus der Theorie der Hohlraumstrahlung bekannt, wie wir ja überhaupt diese thermodynamische Theorie der Ableitung des Stefan-Boltzmannschen Gesetzes möglichst ähnlich gemacht haben[2]. Sollten sich Bedenken gegen ihn erheben, so können wir denen gegenüber ein-

---

1) M. Planck, Wied. Ann. **44**, 383, 1891. Aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung für isotherme Vorgänge $\partial F = A$, wo A die zugeführte Arbeit bedeutet, folgt nämlich für den Übergang von einem Mol Elektronen vom Metall a zum Metall b: $\frac{\partial F_b}{\partial n} - \frac{\partial F_a}{\partial n} = N \varepsilon (\varphi_a - \varphi_b)$.

2) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung. 2. Aufl. Leipzig 1913, § 61 u. f.

fach auf den weiter unten angegebenen zweiten Weg zur Gewinnung der Gleichgewichtsformeln (48) verweisen. Auf ihm ergibt sich, da er die oben notwendige Differentiation von $\frac{\partial S}{\partial O}$ nach T und von $\frac{\partial S}{\partial T}$ nach O vermeidet und deshalb eine Integration weniger enthält, auch eine Integrationskonstante weniger, und zwar ist es gerade die unbestimmte Konstante in der Gleichung für S, die dabei fortfällt.

Um über die Bedeutung der Konstanten C Aufschluß zu erhalten, wollen wir aus der Gleichung (48) für S und aus (47) μ eliminieren; ersetzen wir sodann nach (45) ν durch $\frac{n}{O}$, so finden wir

$$\begin{aligned} S &= nR\left\{\tfrac{5}{2}\log T + 2\log\left(\frac{O}{n}\right) + \tfrac{9}{2} + 2\log C\right\} \\ &= nR\left\{\tfrac{9}{2}\log T - 2\log\sigma + \tfrac{9}{2} + 2\log(2RC)\right\}. \end{aligned} \tag{50}$$

Drücken wir hier weiter nach (45) T durch U aus, so ergibt sich:

$$S = nR\left\{\tfrac{5}{2}\log\left(\frac{U}{n}\right) + 2\log\left(\frac{O}{n}\right) + \tfrac{9}{2} + 2\log C - \tfrac{5}{2}\log\left(\tfrac{5}{2}R\right)\right\}. \tag{51}$$

Wir wollen hier zunächst auf die Ähnlichkeit mit den bekannten Formeln für ein einatomiges ideales Gas aufmerksam machen; die Gleichungen

$$U_g = \tfrac{3}{2}nRT, \qquad p = \frac{n}{V}RT$$

entsprechen ganz den Formeln (45) für U und σ; die Entropie des Gases aber läßt sich in Analogie zu (50) darstellen durch

$$S_g = nR\left\{\tfrac{3}{2}\log T + \log\frac{V}{n} + n - \log R\right\} = nR\left\{\tfrac{5}{2}\log T - \log p + a\right\} \tag{50'}$$

(a die „chemische“ Konstante [1]))

und in Analogie zu (51) durch

$$S_g = nR\left\{\tfrac{3}{2}\log\left(\frac{U}{n}\right) + \log\left(\frac{V}{n}\right) + a - \tfrac{5}{2}\log R - \tfrac{3}{2}\log\tfrac{3}{2}\right\}. \tag{51'}$$

Gleichung (51) ist danach die kanonische Zustandsgleichung der Elektronenschicht.

Sodann wollen wir darauf aufmerksam machen, daß wir sie unmittelbar aus den Gleichungen (45) für U und σ mit Hilfe der Differentialgleichung

$$dS = \frac{1}{T}(dU + \sigma\, dO)$$

1) Vgl. M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 5. Aufl., Leipzig 1917, S. 279 f.

hätten ableiten können. Bei diesem Vorgehen hätten wir die Gleichgewichtsformeln (48) aus der Bedingung

$$\left[\frac{\partial}{\partial n}(U + \sigma O - TS)\right]_{\sigma, T} = \left[\frac{\partial}{\partial n}(U_m - TS_m)\right]_T = \mu$$

gefunden, indem wir nach (45) U und σV durch T, und nach (50) TS durch T und σ ausdrückten. In der Gleichung für (48) für S fällt dann die unbestimmte Konstante ohne weiteres fort. Diese Berechnung von S hätte den Sinn gehabt, daß wir uns eine Elektronenschicht mit der in § 2 ermittelten Dichteverteilung, aber ohne Rücksicht auf ihr thermodynamisches Gleichgewicht mit einer Glühelektrode vorgestellt, ihr eine unverändert hohe Molzahl n zugeschrieben und nach ihrer Entropie gefragt hätten. Statt an eine Elektrode hätten wir dann die Schicht stärkster Elektronendichte an einen Nichtleiter grenzend denken müssen. Da über das Gleichgewicht zwischen Elektronen und Nichtleitern nichts bekannt ist, hätten wir dabei vielleicht durch einen instabilen Zustand hindurch integriert. Obwohl nun derartige „ideale Prozesse" ihre gute Berechtigung längst erwiesen haben, wollten wir doch an dieser Stelle nicht überflüssigerweise einen solchen benutzen und haben deswegen den etwas umständlicheren oben geschilderten Weg vorgezogen, welcher die Elektronenschicht stets im Gleichgewicht mit der Elektrode betrachtet. Dieser zweite Weg aber zeigt aufs schärfste, daß die additiven Konstanten in (50) und (51) nicht mehr von dem Material der Elektrode abhängen, sondern reine Konstanten der Elektronen darstellen, wie auch die entsprechenden Konstanten in (50′) und (51′) reine Konstanten des Gases sind. Die Konstante C ist also eine universelle Konstante; $2\log(2RC) + \frac{9}{2}$ läßt sich als die chemische Konstante der Elektronenschicht bezeichnen[1]).

Da C universell ist, folgt aus (48) für die Grenzdichten ϱ_a und ϱ_b an zwei verschiedenen Glühelektroden:

$$\frac{\varrho_a}{\varrho_b} = e^{\frac{\mu_a - \mu_b}{RT}}.$$

Andererseits ist nach (2)

$$\frac{\varrho_a}{\varrho_b} = e^{-\frac{\varepsilon}{kT}(\varphi_a - \varphi_b)}.$$

1) Man könnte vielleicht versucht sein, diese Elektronenschichten als ein Gas von veränderlicher Dichte — ähnlich einem Gase im Schwerefelde der Erde — aufzufassen. Demgegenüber wollen wir darauf hinweisen, daß man die Entropieformeln (50) nicht durch die entsprechende Integration aus der Gleichung (50′) gewinnen kann.

Also: stehen die Grenzpotentiale φ_a und φ_b mit den Funktionen μ_a und μ_b in dem Zusammenhang:

$$\varphi_a - \varphi_b = -\frac{k}{R\varepsilon}(\mu_a - \mu_b) = -\frac{1}{N\varepsilon}(\mu_a - \mu_b).$$

Es bestätigt sich an dieser Gleichung unsere aus allgemeinen Gleichgewichtssätzen in der Einleitung abgeleitete Behauptung, daß sich die zum Gleichgewicht erforderliche Potentialdifferenz $\varphi_a - \varphi_b$ von selbst einstellt, wenn wir beide Körper in unmittelbare leitende Verbindung bringen oder diese Verbindung durch Leiter erster Art von gleicher Temperatur herstellen.

Da wir hier die begriffliche Klärung der vorhandenen Literatur anstreben, könnte der Leser vielleicht für unsere Pflicht halten, die Kreisvorgänge, durch welche Baedeker[1]), Krüger[2]), Richardson[3]), Bohr[4]) und Schottky[5]) die Glühelektronen mittels der Gleichung $\sum \frac{Q}{T} = 0$ in Beziehung zur Thomsonwärme in einem homogenen, aber ungleich temperierten Metall gesetzt haben, mit Hilfe der Ergebnisse dieses und des vorhergehenden Paragraphen neu zu bearbeiten. Wir unterlassen dies, weil wir nach den Versuchsergebnissen von Lecher[6]) und Oosterhuis[7]) und aus anderen Gründen[8]) die Ansicht ge-

1) K. Baedeker, Phys. Zeitschr. **11**, 809, 1910.

2) F. Krüger, Phys. Zeitschr. **11**, 800, 1910.

3) O. W. Richardson, Phil. Mag. (6), **23**, 594, 1912; **24**, 737, 1912.

4) N. Bohr, Phil. Mag. (6), **23**, 984, 1912.

5) W. Schottky, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 109, 1915; übrigens äußert schon Schottky Bedenken gegen die Umkehrbarkeit.

6) E. Lecher, Ann. d. Phys. **20**, 480, 1906, siehe besonders das Beispiel des Eisen—Konstantan-Elementes, bei dem wir „keine Spur von Umkehrbarkeit" haben.

7) E. Oosterhuis, Arch. Neerland. (3a) **2**, 7, 1912.

8) Auch P. Cermak kommt in seinem Bericht Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 8, 241, 1911 hinsichtlich der thermodynamischen Theorie der Thermoelektrizität zu dem Ergebnis: „Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist jedenfalls keine sehr gute und die Unterschiede scheinen durchweg größer zu sein als die Fehlergrenzen der Beobachtungsgrößen"! Wir selbst möchten noch hinzufügen: Aus der allgemeinen thermodynamischen Gleichung

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

folgt für die Peltierwärme an der Berührungsstelle zweier Metalle a und b, wenn ein Mol Elektronen von b nach a übertritt, die Beziehung (vgl. M. Planck, Wied. Ann. **44**, 385, 1891)

wonnen haben, daß die thermoelektrische Stromerzeugung wesentlich unumkehrbar und daher die erwähnten Kreisvorgänge grundsätzlich zur Anwendung der Gleichung $\sum \frac{Q}{T} = 0$ ungeeignet sind.

§ 7. Vergleich mit Richardsons Formel und den Versuchen über Sättigungsströme.

Wir verweilen einen Augenblick noch beim thermodynamischen Gleichgewicht. Aus der Vorstellung freier Elektronen, die sich bei metallisch leitenden Körpern in einer von der Temperatur unabhängigen, aber vom Material stark abhängigen Dichte P in den Zwischenräumen der Atome kräftefrei bewegen, folgt nach dem Boltzmannschen Verteilungssatz für die Dichte außerhalb der Glühelektrode unmittelbar an ihrer Grenzfläche

$$\varrho_g = P e^{-\frac{\beta}{T}}, \tag{52}$$

und zwar bedeutet dabei $k\beta$ den Unterschied der potentiellen Energie für ein Elektron, je nachdem es sich innerhalb des Körpers in den genannten Zwischenräumen oder außerhalb befindet. (Wenn auch diese Zwischenräume eine konstante potentielle Energie besitzen, so braucht diese doch nicht denselben Wert zu haben wie im Außenraum.) Nach dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz folgt dann für die Zahl der in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit der Grenzfläche von außen auftreffenden Elektronen

---

$$N\varepsilon . Q = T\left(\frac{\partial S_a}{\partial n} - \frac{\partial S_b}{\partial n}\right) = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F_b}{\partial n} - \frac{\partial F_a}{\partial n}\right),$$

also nach Anm. 1 von S. 242

$$Q = \frac{T}{N\varepsilon}\frac{\partial(\mu_b - \mu_a)}{\partial T} = T\frac{\partial(\varphi_a - \varphi_b)}{\partial T}.$$

Mit der unter der Voraussetzung der Umkehrbarkeit schon von W. Thomson 1853 abgeleiteten Gleichung

$$Q = T\frac{dE}{dT}$$

verträgt sich dies nur, wenn die elektromotorische Kraft E der Thermokette allein auf der Temperaturabhängigkeit des Voltaschen Potentialsprunges zwischen den Metallen beruht, in den Metallen selbst aber kein Potentialgefälle besteht. Da nun besonders nach der Entdeckung von Benedicks (Ann. d. Phys. 55, 1 und 103, 1918) im homogenen, aber verschieden temperierten Metall sicher Potentialdifferenzen auftreten, stehen beide Gleichungen in Widerspruch; die Voraussetzung der Umkehrbarkeit ist damit unseres Erachtens widerlegt.

$$K\varrho_g T^{1/2} = KPT^{1/2} e^{-\frac{\beta}{T}} \quad \left(K = \frac{1}{\varepsilon}\sqrt{\frac{k}{2\pi m}},\ m = \text{Masse d. Elektrons}\right), \tag{53}$$

wo K zunächst eine universelle Konstante ist. Nach Versuchen von v. Baeyer, Richardson und Gehrts[1]) werden nun nicht alle auftreffenden Elektronen auch in den Körper aufgenommen, sondern zu einem erheblichen Teil zurückgeworfen. Wenn aber dieser Teil sich mit der Temperatur nicht erheblich verändert (Versuche darüber scheinen allerdings nicht vorzuliegen), so kann man den Ausdruck (53) für die Zahl der aufgenommenen Elektronen anwenden; nur ist K durch eine Materialkonstante K' zu ersetzen. Im Gleichgewicht muß die Zahl der in der Zeiteinheit von der Flächeneinheit der Grenze herausgelassenen Elektronen dann ebenfalls durch (53) gegeben sein.

Entfernt aber nun ein starkes elektrisches Feld jedes herauskommende Elektron sofort, so ergibt sich aus (52) und (53) für den Sättigungsstrom die Richardsonsche Formel

$$i = AT^{1/2} e^{-\frac{\beta}{T}} \qquad (A = \varepsilon K' P). \tag{54}$$

Alle bisherigen Versuchsergebnisse lassen sich innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler durch sie darstellen; doch sind diese Grenzen, wie mir Herr Wehnelt brieflich mitteilt, immer noch so weit, daß man den Exponenten $\frac{1}{2}$ von T auch durch 1 oder selbst 2 ersetzen könnte[2]).

Unsere Gleichung

$$\varrho_g = \frac{(N\varepsilon)^3}{2R} C^2 T^{3/2} e^{\frac{\mu}{RT}} \tag{48'}$$

(vgl. (48)) läßt sich der Formel (52) anpassen, wenn man darin (vgl. (49))

$$\mu = \frac{\partial F_m}{\partial n} = -R(\beta + T(\gamma + \delta \log T)) \tag{55}$$

setzt; β, γ und δ sollen dabei von der Temperatur unabhängige Materialkonstanten sein. Denn sie geht dann über in

$$\varrho_g = \frac{(N\varepsilon)^3}{2R} C^2 e^{-\gamma} T^{3/2 - \delta} e^{-\frac{\beta}{T}}. \tag{55a}$$

und hier ist der Faktor der Exponentialfunktion wie in (52) vom Material der Glühkathode abhängig. Will man genau dieselbe Form

1) O. v. Baeyer, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 96 u. 953, 1908; Phys. Zeitschr. **10**, 168, 1909; O. W. Richardson, Phil. Mag. **16**, 838, 1908; **18**, 694, 1909; Phys. Rev. **29**, 557, 1909; E. Gehrts, Ann. d. Phys. **36**, 995, 1911.

2) Dazu stimmt auch die Bemerkung von W. Schottky auf S. 178 oben seines schon erwähnten Berichtes im Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **12**, 147, 1915.

wie (52) erzielen, so muß man $\delta = \frac{3}{2}$ setzen. Nach den allgemeinen Formeln

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S, \qquad U = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \tag{55b}$$

der Thermodynamik folgt aus (55)

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial S_m}{\partial n} &= -\frac{\partial \mu}{\partial T} = R(\gamma + \delta(1 + \log T)),\\ \frac{\partial U_m}{\partial n} &= +\mu - T\frac{\partial \mu}{\partial T} = R(-\beta + \delta T).\end{aligned}\right\} \tag{56}$$

S_m und U_m sind dabei die Entropie und die Energie der Glühelektrode. Der Wert $\frac{3}{2}$ für δ entspricht ganz der Vorstellung der freien Elektronen im Körper; denn ist deren Zahl von der Temperatur unabhängig, so liefern sie nach der klassischen Statistik den Beitrag $\frac{3}{2}nR$ zur spezifischen Wärme, also den Summanden $\frac{3}{2}nRT$ für die Energie und $\frac{3}{2}nR \cdot \log T$ für die Entropie. Wie zu erwarten war, können wir also hier bestätigen, daß Gleichung (52) aus der geschilderten Vorstellung folgt. Nur ist diese Vorstellung keineswegs sicher begründet, und der Exponent $\frac{1}{2}$ von T in (53) und erst recht der Exponent Null in (52) durch den Versuch so wenig festgelegt, daß man unmöglich etwas Genaues über den Wert von δ aussagen kann.

Nun ist aber nach allen Versuchen die Konstante β stets von der Größenordnung 10^4 Celsiusgrade; sie überwiegt jedenfalls weit den Summanden δT in (56). Die Konstante A der Richardsonschen Formel (54) schwankt zwischen verschiedenen Körpern um viele Zehnerpotenzen [1]; nach (55a) schließen wir daraus, daß γ mindestens in sehr vielen Fällen weit größer ist als δ. Dann führt also (56) zu dem Schluß, daß die Differentialquotienten $\frac{\partial U_m}{\partial n}$ und $\frac{\partial S_m}{\partial n}$, d. h. die Zunahme der Energie und der Entropie bei Zuführung eines Mols Elektronen, von der Temperatur (innerhalb des hier in Frage kommenden Bereiches) nicht merklich abhängen.

Es mag bemerkt werden, daß etwas Ähnliches von R. Lorenz, O. H. Weber und Fox bei der Elektrolyse geschmolzener Metallsalze

1) Vgl. bei Marx, Handbuch der Radiologie IV (Leipzig 1917) den Artikel „Glühelektroden" von O. W. Richardson; bes. Tabelle auf S. 470 und 480. Ferner W. Hüttemann, Ann. d. Phys. **52**, 816, 1917; I. Langmuir, Phys. Rev. 2, 450, 1913; Phys. Zeitschr. **15**, 516, 1914.

beobachtet ist [1]). Die Änderung der freien Energie bei der Vereinigung von Blei und Chlor nach der Formel

$$Pb + Cl_2 = Pb\,Cl_2$$

und vielen gleichartigen Reaktionen hängt linear von der Temperatur ab; d. h. nach (55b): die Änderungen der Energie und der Entropie sind unabhängig von ihr. Diese Gesetze gelten über große Temperaturbereiche mit auffälliger Genauigkeit; die Versuche über den Sättigungsstrom der Glühelektronen scheinen sie mindestens als gute Näherungen auf die Zuführung von Elektronen zu den Metallen zu übertragen. Eine Folgerung daraus wäre, daß die Voltaschen Potentialdifferenzen zwischen Leitern erster Art bei hohen Temperaturen ebenfalls lineare Funktionen der Temperatur sein müssen.

Trotz der theoretischen Mängel der Richardsonschen Formel und unserer Vernachlässigung der Bildkraft, und trotzdem die Zahlenangaben über deren Konstanten A und β nicht nur von Autor zu Autor, sondern auch bei verschiedenen Versuchen desselben Autors noch erheblich schwanken, wollen wir doch mit den von Langmuir für Wolfram zuletzt angegebenen Werten [2])

$$A = 2{,}36 \cdot 10^7 \frac{\text{Ampère}}{\text{cm}^2 \cdot \text{grad}^{1/2}} \qquad \beta = 5{,}25 \cdot 10^4 \text{ grad}$$

eine Berechnunng der Grenzdichte ϱ_g, der Ladung E für die Flächeneinheit (nach (38)), der Energie u pro Flächeneinheit (nach (40)), und der Oberflächenspannung σ (nach (42)) durchführen. Für ϱ_g benutzen wir die aus (53) unter der Voraussetzung, als hätte die Elektrodenfläche kein Reflexionsvermögen für die Elektronen, folgende Gleichung:

$$\varrho_g = i \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} = A \sqrt{\frac{2\pi m}{k}}\, e^{-\frac{\beta}{T}}.$$

Wollten wir dies noch berücksichtigen, so würden die Werte für ϱ_g und die anderen genannten Größen erhöht. Mit dem Wert $9 \cdot 10^{-28}$ g für die Elektronenmasse m und $1{,}34 \cdot 10^{-16}$ erg/grad für k finden wir:

---

1) Richard Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **22**, 241, 1899; Wallach-Festschrift 1909, S. 513; Oskar H. Weber, Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 305, 1899; R. Lorenz u. M. G. Fox, Zeitschr. f. phys. Chem. **63**, 109 u. 121, 1908.

2) I. Langmuir, Phys. Zeitschr. **15**, 516, 1914.

T absolut	$-\varrho_g$	$-E$	$\frac{\varrho}{\varepsilon}$	$\frac{E}{\varepsilon}$ [1]	u	σ
	in elektrostat. Einh.		cm^{-3}	cm^{-2}	erg: cm^2	dyn: cm
2400°	$1,4.10^2$	0,12	$3,1.10^{11}$	$2,6.10^8$	$2,1.10^{-4}$	$1,7.10^{-4}$
2600°	$7,8.10^2$	0,30	$1,6.10^{12}$	$6,3.10^8$	$5,5.10^{-4}$	$4,4.10^{-4}$
3000°	$1,4.10^4$	1,53	$3,0.10^{13}$	$3,2.10^9$	$2,6.10^{-3}$	$2,1.10^{-3}$

In der Größenordnung werden diese Zahlen wohl stimmen. Auffällig ist der hohe Wert der elektrischen Feldstärke an der Grenzfläche, der in elektrostatischen Einheiten mit $4\pi \cdot E$ übereinstimmt; er beträgt

1,6 elektrost. Einh. = 470 Volt/cm bei 2400°
3,8 „ „ = 1140 „ „ 2600°
19,3 „ „ = 5780 „ „ 3000°

Die Oberflächenspannung bleibt trotzdem klein gegen die von Wasser (etwa 70 dyn/cm), und erst recht gegen die bei geschmolzenen Metallen, die einige Hundert dyn/cm beträgt.

Diese Angaben über die Feldstärke setzen uns nun in die Lage abzuschätzen, bis zu welchen Entfernungen von der Elektrodenfläche unsere Vernachlässigung der Bildkraft berechtigt ist. Wir finden aus der Bedingung (4') (die übrigens bei Benutzung des elektrostatischen statt des Lorentzschen Maßsystems $\frac{\varepsilon^2}{4\nu^2} \ll \left|\varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial \nu}\right|$ zu schreiben ist), daß dieser Abstand selbst bei 3000° noch von der Größenordnung 10^{-5} cm ist. Es ergibt sich also die unbedingte Notwendigkeit, bei allen zahlenmäßigen Vergleichen mit Versuchsergebnissen die Bildkraft mit in Rücksicht zu ziehen. In dieser Beziehung bleibt die Theorie noch ergänzungsbedürftig.

§ 8. Der Einfluß von Gasen und des Strahlungsdrucks.

Bisher haben wir, um mit den einfachsten Verhältnissen zu tun zu haben, den Raum, der den Elektronen zur Verfügung steht, als vollkommen frei von allen materiellen Atomen angenommen. Da diese Bedingung gerade bei hohen Temperaturen infolge der Verdampfung der Elektroden schlecht einzuhalten ist, wollen wir hier erwägen, was an den bisherigen Überlegungen abzuändern ist, wenn sich ein ideales Gas im gleichen Raume befindet.

---

1) $\frac{\varrho_1}{\varepsilon}$ und $\frac{E}{\varepsilon}$ sind die Zahlen der Elektronen pro Volumeneinheit an Grenzfläche und pro Flächeneinheit der Elektrode.

Zunächst sieht man sofort, daß Gasatome (oder Moleküle), welche selbst keine Ladung tragen und auch die Elektronen nicht anlagern, alles unverändert lassen. Die Dielektrizitätskonstante, welche sie dem Raume verleihen, weicht in allen Fällen viel zu wenig von 1 ab, um einen erheblichen Einfluß auf das elektrische Feld zu gewinnen und der Druck, den sie auf die Elektrode ausüben, ist stets viel zu klein, um die Funktion μ in § 6, welche streng genommen freilich vom Druck abhängt, irgendwie merkbar zu beeinflussen. In den von Langmuir[1]) veröffentlichten Erfahrungen, denen zufolge Gase mit so geringer Elektronenaffinität wie Argon, Wasserstoff und Quecksilberdampf keinen Einfluß auf den Sättigungsstrom ausüben, kann man eine gewisse Bestätigung hierfür erblicken.

Können die Gasatome oder -molekeln sich je ein Elektron anlagern, so daß wir neben den Elektronen noch andere einwertige Ladungsträger haben, so ändert das auch noch nichts an der Differentialgleichung (4). Zwar setzt sich dann die räumliche Dichte ϱ zusammen aus den Anteilen dieser verschiedenen Träger, aber da für jeden von ihnen der Boltzmannsche Verteilungssatz

$$\varrho^{(1)} = \varrho_0^{(1)} e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}}, \qquad \varrho^{(2)} = \varrho_0^{(2)} e^{-\frac{\varepsilon\varphi}{kT}} \ldots$$

gilt, bleibt der linken Seite dieser Differentialgleichung doch die alte Form $\varrho_0 e^{-\alpha\varphi}$. Infolgedessen bleiben unverändert alle Ausführungen des Kapitels I, in welchem es sich nur um die Integration der Differentialgleichung handelte; es bleibt auch unverändert die Berechnung der Energie, Gesamtladung und Oberflächenspannung nach § 5; denn in ihm spielt wohl die kinetische Energie der Träger eine Rolle, nicht aber ihre Masse, und nach dem Gleichverteilungssatz der kinetischen Energie stimmen sie in jener alle überein. Hingegen bedarf die Thermodynamik der geladenen Oberflächenschicht in diesem Fall einer Abänderung; es muß dann das Gleichgewicht der Elektronen nicht nur gegen die Glühelektrode, sondern auch gegen die neutralen und gegen die geladenen Gasmolekeln untersucht werden. Grundsätzliche Schwierigkeiten dürfte diese Untersuchung nicht bieten. Qualitativ dürfte ihr Ergebnis sein, daß die gesamte elektrische Ladung pro Flächeneinheit verstärkt wird[2]).

Treten hingegen neben den Elektronen und den einwertigen nega-

1) I. Langmuir, Phys. Zeitschr. 15, 516, 1914.

2) Selbstverständlich setzen wir dabei voraus, daß das Gas nicht die Elektrode verändert.

tiven Trägern auch positive Träger oder mehrfach geladene negative auf, so tritt an die Stelle der Differentialgleichung (4) eine weniger einfache, so daß alle Ergebnisse dieser Arbeit der Änderung bedürfen. Ist freilich die Zahl der positiven Träger sehr gering gegen die der Elektronen, so sammeln sich die ersteren alle an den Orten kleinsten Potentials und die Elektronen können ungestört die oben betrachteten Oberflächenschichten bilden. Sind andererseits nur negative Träger, aber von verschiedener Ladung, vorhanden, so werden diese sich auch an den Glühelektroden in Oberflächenschichten sammeln, nur daß sich die Verteilung über diese Schicht nicht einfach aus unseren Formeln entnehmen läßt.

Weiterhin müssen wir den bisher nicht berücksichtigten Einfluß der Wärmestrahlung auf das Elektronengleichgewicht untersuchen, da doch alle Glühelektroden solche entsenden. Das ist freilich sehr einfach für alle Gleichgewichte in Räumen, die auf allen Seiten von Glühelektroden umgeben sind. Denn da wir stets allen Glühelektroden die gleiche Temperatur zugeschrieben haben, haben wir dann die allseitig gleiche Hohlraumstrahlung, welche als thermodynamischer Gleichgewichtszustand die Gültigkeit des Boltzmannschen Verteilungssatzes (2) nicht beeinträchtigt; infolgedessen gilt auch die Differentialgleichung (4) ohne Veränderung. In den anderen Fällen aber, in welchen auch kalte Elektroden niedrigen Potentiales auftreten, in welchem also im allgemeinen kein Strahlungsgleichgewicht herrscht, bedarf es einer genaueren Untersuchung. Dürften wir diesen kalten Elektroden das optische Spiegelungsvermögen 1 zuschreiben, so kämen wir allerdings sofort wiederum auf die Hohlraumstrahlung. Da das meist nicht erlaubt sein wird, hängt die Strahlung noch in weitestem Maße von den optischen Eigenschaften der heißen sowohl wie der kalten Elektroden ab, um die es sich in dem betrachteten Falle handelt. Eine Berechnung des Strahlungseinflusses auf die Gleichgewichte ist daher ohne solche Annahme nicht durchzuführen. Aber zur Schätzung der Größenordnung wird es genügen, wenn wir den Fall *a* von § 2 (eine ebene Glühelektrode und eine ebene kalte Elektrode, beide zu einander parallel) unter der Voraussetzung betrachten, daß die beiden Elektronen sich wie schwarze Körper verhalten und die kalte sich im absoluten Nullpunkt der Temperatur befindet. Der Strahlungsdruck ist aus Gründen der Symmetrie dann parallel zum Lote der Elektroden; alle Strahlungsrichtungen, welche einen positiven Beitrag zu ihm liefern, sind mit der größten bei der Temperatur der Glühelektroden möglichen Intensität vertreten, während alle, die einen negativen Beitrag liefern müßten,

fortfallen. Wir haben also hier die denkbar günstigsten Bedingungen für diesen Druck und werden so eine obere Grenze für ihn finden.

Zur Vorbereitung nehmen wir an, eine ebene, geradlinig polarisierte Welle schreite in der positiven z-Richtung vorwärts. Ihre in der x-Richtung schwingende elektrische Feldstärke $A \cos \nu t$ zwingt ein freies Elektron zu Bewegungen in derselben Richtung, welche der Differentialgleichung

$$m\ddot{x} - \frac{\varepsilon^2}{6\pi c^3}\dddot{x} = A\varepsilon \cos \nu t$$

gehorchen [1]). Auf dem üblichen Wege findet man daraus:

$$x = -\frac{A\varepsilon\cos(\nu t + \vartheta)}{m\nu^3\sqrt{1+\left(\frac{\varepsilon^2\nu}{6\pi c^3 m}\right)^2}}, \text{ wo } \operatorname{tg}\vartheta = \frac{\varepsilon^2\nu}{6\pi c^3 m}.$$

Infolge der Geschwindigkeit

$$\dot{x} = \frac{A\varepsilon\sin(\nu t + \vartheta)}{m\nu\sqrt{1+\left(\frac{\varepsilon^2\nu}{6\pi c^3 m}\right)^2}}$$

übt nun aber die magnetische Feldstärke der Welle, $\mathfrak{H}_y = A\cos\nu t$, eine Kraft in der positiven x-Richtung auf das Elektron aus, welche für den Zeitpunkt t den Betrag

$$\frac{\varepsilon}{c}\dot{x}\mathfrak{H}_y = \frac{A^2\varepsilon^2\sin(\nu t + \vartheta)\cos\nu t}{m\nu c\sqrt{1+\left(\frac{\varepsilon^2\nu}{6\pi c^3 m}\right)^2}}$$

hat, im Zeitmittel also gleich

$$\frac{\varepsilon}{c}\overline{\dot{x}\mathfrak{H}_y} = \frac{A^2\varepsilon^2\sin\vartheta}{2m\nu c\sqrt{1+\left(\frac{\varepsilon^2\nu}{6\pi c^3 m}\right)^2}} = \frac{A^2\varepsilon^4}{12\pi m^2 c^4\left(1+\left(\frac{\varepsilon^2\nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)}$$

ist. Dies ist der Strahlungsdruck auf das Elektron. A^2 ist dabei die Energiedichte.

Der geradlinig polarisierten Strahlung, welche mit der spezifischen Intensität $\mathfrak{K}_\nu$ und dem Spektralbereich $d\nu$ aus dem körperlichen Winkel

---

1) Das Dämpfungsglied $\frac{\varepsilon^2}{6\pi c^3}\dddot{x}$ ist unter der Voraussetzung einer gegen c kleinen Geschwindigkeit berechnet. Vgl. M. Abraham, Theorie der Elektrizität II. (Dritte Aufl. Leipzig und Berlin 1914, S. 111, Formel 87.) M. Laue, Ann. d. Phys. 28, 436, 1909.

$d\Omega$ auf ein Elektron fällt, entspricht die Energiedichte $\frac{\mathfrak{K}_\nu d\nu d\Omega}{c}$, nach der vorhergehenden Gleichung also der Druck

$$\frac{\varepsilon^4 \mathfrak{K}_\nu d\nu d\Omega}{12\pi m^2 c^5 \left(1 + \left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)}.$$

Bildet $d\Omega$ mit dem Lote der Glühelektrode den Winkel ψ, so hat dieser nach der Lotrichtung die Komponente

$$\frac{\varepsilon^4 \mathfrak{K}_\nu d\nu d\Omega \cos\psi}{12\pi m^2 c^5 \left(1 + \left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)} = \frac{\varepsilon^4 \mathfrak{K}_\nu d\nu \sin\psi \cos\psi d\psi d\chi}{12\pi m^2 c^5 \left(1 + \left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)}.$$

Nun trifft in dem behandelten Beispiel auf das Elektron Strahlung von der gleichen Intensität aus allen Richtungen einer Halbkugel; die entsprechende Integration an dem letzten Ausdruck liefert diese für die gesamte aus dem Spektralbereich $d\nu$ stammende Kraft, die es in der Richtung des Lotes von der Glühelektrode fortzutreiben strebt:

$$\frac{\varepsilon^4 \mathfrak{K}_\nu d\nu}{6\pi m^2 c^5 \left(1 + \left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)} \int_0^{2\pi} d\chi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\psi \cos\psi \, d\psi =$$

$$= \frac{\varepsilon^4 \mathfrak{K}_\nu d\nu}{6 m^2 c^5 \left(1 + \left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2\right)}.$$

Dabei haben wir sogleich den Faktor 2 hinzugefügt, um der Unpolarisiertheit der Wärmestrahlung Rechnung zu tragen.

Nun ist noch über das ganze optische Spektrum zu integrieren; für alle dabei in Betracht kommenden Schwingungszahlen ist $\left(\frac{\varepsilon^2 \nu}{6\pi c^3 m}\right)^2$ gegen 1 zu vernachlässigen. Nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ist aber

$$\int_0^\infty \mathfrak{K}_\nu d\nu = \frac{c}{8\pi} a \cdot T^4, \quad \text{wo} \quad a = 7{,}3 \cdot 10^{-15} \,\text{gr. cm}^{-1} \,\text{sec}^{-3} \,\text{grad}^{-4}.$$

Der Druck der gesamten Hohlraumstrahlung beträgt also

$$\frac{\varepsilon^4 a T^4}{48\pi m^2 c^4}.$$

Setzen wir hierin

$$\varepsilon = 4{,}8 \cdot 10^{-10} \cdot \sqrt{4\pi}\ \text{gr}^{\frac{1}{2}}\ \text{cm}^{\frac{3}{2}}\ \text{sec}^{-1},$$
$$m = 9 \cdot 10^{-28}\ \text{gr.},$$
$$c = 3 \cdot 10^{10}\ \text{cm sec}^{-1},$$

so finden wir für den Druck

$$6{,}2 \cdot 10^{-40} \cdot T^4\ \text{dyn.}$$

Für $T = 3000^0$ ergibt das $5 \cdot 10^{-26}$ dyn. Nach § 7 ist aber bei der gleichen Temperatur die elektrische Feldstärke an einer Wolframelektrode etwa gleich 20 elektrostatischen Einheiten; ein Elektron erfährt also von ihr eine Kraft von 10^{-8} dyn. Nun ist dies freilich die größte in Elektronenschicht vorkommende Feldstärke; aber in den Teilen der Schicht, in welchen die Energie, die Oberflächenspannung der Hauptsache nach sitzt, ist die Feldstärke doch immer noch von ähnlicher Größenordnung. Der Strahlungsdruck ist also selbst unter diesen für ihn günstigsten Verhältnissen gegenüber den elektrischen Kräften vollkommen zu vernachlässigen. Und mit wachsender Temperatur wird er im Vergleich zu letzteren immer geringer; denn der Druck wächst wie T^4, die elektrische Feldstärke nach § 6 aber wegen der Exponentialfunktion in den Gleichungen (48) in weit höherem Maße.

Zusammenfassung.

Als wesentlichstes Ergebnis der vorliegenden Untersuchung betrachten wir, daß die Glühelektronen im Gleichgewichtszustand eine den Glühelektroden anliegende Schicht bilden; diese Schicht hat bei nicht zu starken äußeren Einwirkungen eine das Elektrodenmaterial und die Temperatur kennzeichnende Energie, Entropie und Ladung pro Flächeneinheit und eine negative Oberflächenspannung, welche bei gekrümmten Oberflächen einen negativen Kapillardruck zur Folge hat. Die Grenzdichte an einer Glühelektrode — und damit Ladung, Energie und Entropie — ist als Funktion der Temperatur durch die Stellung der Elektrode in der Voltaschen Spannungsreihe und eine universelle Konstante, die chemische Konstante der Elektronenschichten, bestimmt; die betreffende Formel stimmt mit der Richardsonschen Gleichung, soweit sich das jetzt beurteilen läßt, überein.

Diese Anhäufung längs der Oberflächen zeigt besonders deutlich Satz II aus § 1, demzufolge bei einer gleichmäßigen Vergrößerung aller Abmessungen eines gleichtemperierten Hohlraumes die Elektronendichte im Innern immer mehr sinkt, während sie an den Grenzflächen natürlich erhalten bleibt. Daß sie sich mit wachsender Temperatur immer stärker

ausprägt, zeigt Satz I desselben Paragraphen im Vergleich mit den Ergebnissen von § 6. Denn nach diesem Satz wächst die Elektronendichte bei hinreichend hoher Temperatur im Innern nur proportional zur Temperatur, an den Grenzflächen aber in der raschen Art, die wir vom Sättigungsstrom her kennen. Die Berücksichtigung der hier vernachlässigten Bildkraft kann, wie der Vergleich mit der in der Einleitung angeführten Arbeit von Debye zeigt, diese Bildung von Oberflächenschichten nur noch verstärken.

In der Literatur ist viel von einem Elektronengase die Rede, das den idealen Gasgesetzen gehorchen soll. So lange Elektronen mit einer Glühelektrode in thermodynamischem Gleichgewicht stehen, nähern sie sich nach diesem Ergebnis keineswegs mit wachsender Temperatur diesem Zustande. Dennoch hat jene Vorstellung ihre gute Berechtigung, sowie man sie auf Elektronenschichten von konstanter Elektronenzahl beschränkt; das wird die sogleich nachfolgende Untersuchung zeigen. So lange aber die Verbindung mit einer Elektrode besteht, liefert diese mit wachsender Temperatur immer mehr Elektronen, so daß diese Bedingung nicht besteht.

Über die Auffassung, daß sich in den Metallen die Leitungselektronen wie ein Gas verhalten, ist damit natürlich nichts ausgesagt. Allein die positiven Ladungen der Atome schaffen hier ganz andere Verhältnisse.

Für die sorgfältig zahlenmäßig berechneten Figuren dieser Arbeit möchte ich meinem Freunde Dr. M. Linnemann in Würzburg auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, 1. Juli 1918.

(Eingegangen 2. Juli 1918.)

Die Entropiekonstante der Glühelektronen.

Von M. v. Laue.

Einleitung.

Kürzlich[1]) haben wir das thermodynamische Gleichgewicht zwischen heißen, metallisch leitenden Körpern und den von ihnen entsandten Elektronen so weit untersucht, daß wir für die elektrische Dichte der Elektronenwolke unmittelbar an einem solchen Körper, die Grenzdichte ϱ_g, das Gesetz[2]) aufstellen konnten:

$$\varrho_g = \frac{(N\varepsilon)^3}{2R} C^2 T^{3/2} e^{\frac{\mu}{RT}}. \tag{1}$$

Dabei bedeutet $\varepsilon = 4{,}76 \cdot 10^{-10} \sqrt{4\pi}$ g$^{1/2}$ cm$^{3/2}$ sec^{-1}) die elektrische Ladung eines Elektrons, N ($= 6{,}08 \cdot 10^{23}$) die Zahl der Moleküle im Mol, R ($= 8{,}31 \cdot 10^7$ g cm^2 sec^{-2} grad^{-1}) die Gaskonstante, μ die dort in § 5 definierte Elektronenaffinität des Körpers; die universelle Konstante C aber hängt mit der Entropiekonstanten der Elektronen aufs engste zusammen. Denn die Entropie einer die Oberfläche O der Elektrode bedeckenden Elektronenschicht aus n Molen von Elektronen ist nach Gleichung (50) daselbst bei der Temperatur T

$$S = nR \left\{ \tfrac{5}{2} \log T + 2 \log \frac{O}{n} + 2 \log C + \tfrac{9}{2} \right\}; \tag{2}$$

$2 \log C + {}^9/_2$ ist also als Entropiekonstante zu bezeichnen. Wir setzen uns hier das Ziel, den Wert dieser Konstanten theoretisch zu ermitteln.

Wir wollen sogleich daran erinnern, daß unsere Formeln nur unter Vernachläßigung der Bildkraft abgeleitet sind und deswegen nur Näherungen für hinreichend hohe, dem einschlägigen Versuch vielleicht bisher nicht zugängliche Temperaturen darstellen. Genauer gesagt kommt es dabei nicht auf die Temperatur, sondern auf die an der Begrenzung der Elektronenschar herrschende Feldstärke an, die aber, wenn eine Glühelektrode diese Begrenzung bildet, mit wachsender Temperatur zunimmt. Im folgenden heben wir diese Verbindung mit einer Elektrode auf; es kommt dann lediglich darauf an, daß die Gesamtzahl der Elektronen hinreichend groß ist, da nur von ihr die Feldstärke an der Begrenzung abhängt.

1) Siehe die vorhergehende Arbeit.
2) Ebenda Gleichung (48).

§ 1. Der Gedankengang.

Wir geben zunächst eine Übersicht über den einzuschlagenden Weg. In der vorangehenden Veröffentlichung haben wir die Elektronen stets in Verbindung mit glühenden Leitern betrachtet. Sie bilden dann Oberflächenschichten auf diesen, welche, wenigstens bei nicht zu starken äußeren Einwirkungen, in allen Eigenschaften vollständig durch die Temperatur und die Elektronenaffinität des anliegenden Leiters bedingt sind. Diese Ansammlung prägt sich mit wachsender Temperatur immer stärker aus. Gleichzeitig aber steigt die Zahl der Elektronen außerhalb der Körper in sehr starker, dem Anwachsen des Sättigungsstromes aus dem Körper ähnlicher Weise; denn für die Zahl n der Elektronenmole auf der Fläche O gilt die Formel [1]):

$$n = C \cdot O \cdot T^{3/4} e^{\frac{\mu}{2RT}}. \tag{3}$$

Jetzt betrachten wir im Gegensatz hierzu das thermodynamische Gleichgewicht einer Elektronenschar innerhalb eines nichtleitenden Gefäßes, das aber zum Schutz gegen elektrische Einflüsse von außen selbst wieder in einer leitenden Hülle stecken soll. Der nichtleitende Teil dieser Wandung soll überall von gleicher und so geringer Dicke sein, daß die in ihm steckende elektrische Energie gegen die sonst auftretende vernachlässigt werden kann, ferner geben wir ihr die Dielektrizitätskonstante 1. Das hat die für die spätere Berechnung wichtige Folge, daß die Wandung nirgends eine tangentielle Kraftwirkung von den Elektronen und ihrem elektrischen Felde erfährt. Außerdem verändert dann die nichtleitende Zwischenschicht nicht die Bildkraft, welche ein Elektron zum Leiter hinzieht; also bleibt die Verteilung der Elektronen in der Schicht auch dann noch dieselbe, wie an einer unbedeckten Elektrode, wenn man, wie es ja später geschehen muß, die Bildkraft berücksichtigt. Dies Gefäß soll die Temperatur der Elektronenschar haben. Ob diese Bedingung für ein stabiles Gleichgewicht zwischen dieser Schar und der nichtleitenden Wandung ausreicht, läßt sich zurzeit wohl nicht beurteilen. Aber auch wenn der Zustand, den wir hier betrachten, instabil sein sollte, wird die Gültigkeit der folgenden Betrachtung nicht beeinträchtigt. Der Zweck, den wir mit der nichtleitenden Zwischenschicht verfolgen, besteht in der Verhinderung des Elektronenaustauschs zwischen Elektronenschar und Elektrode; in ersterer soll die Zahl der Elektronen unveränderlich sein.

---

1) Vgl. die Formeln (45) und (47) der vorhergehenden Arbeit.

Unter diesen Umständen, also unter der Voraussetzung unveränderlicher Elektronenzahl, läßt sich aus den früheren Lösungen der Differentialgleichung

$$\Delta \varphi = - \varrho_0 e^{-\alpha \varphi}, \quad \left(\alpha = \frac{\varepsilon}{k T}\right), \tag{4}$$

welche diese Gleichgewichte beherrscht, folgender Satz beweisen: Während bei niedrigeren Temperaturen die Elektronen sich in Oberflächenschichten längs der Wände anhäufen, verteilen sie sich mit steigender Temperatur immer gleichmäßiger über das Gefäßinnere; sie nähern sich dabei mehr und mehr dem Zustande eines idealen Gases; so wird auch ihre Entropie schließlich

$$S = n R \left(\tfrac{3}{2} \log T + \log \frac{V}{n} + s_0\right), \tag{5}$$

wo V das Volumen des Gefäßes bedeutet. Mit der durchaus notwendigen Beschränkung auf diesen Grenzzustand übernehmen wir nun von Nernst [1]) die Hypothese: Die Entropiekonstante der Elektronenschar berechnet sich wie die eines einatomigen idealen Gases aus der Atommasse m, dem Boltzmannschen k und dem Planckschen h nach der Formel:

$$s_0 = \tfrac{5}{2} - \log R + \log \frac{(2 \pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3}, \tag{6}$$

nur daß hier für m die Masse des Elektrons zu setzen ist [2]). Wenn wir

1) W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918, S. 154.

2) In den Bezeichnungen der Vorl. über Thermodynamik von M. Planck ist die Entropie eines Gases: (vgl. Formel 263)

$$S = n \left(C_v \log T + R \log \frac{V}{n} - R \log R + k\right) = n \left(C_p \log T - R \log p + k\right);$$

ferner ist nach Formel 266) und 267)

$$W = n (C_p T + b), \quad \Phi = S - \frac{W}{T} = n \left(C_p \log T - R \log p + a - \frac{b}{T}\right).$$

Daraus ergibt sich für die Konstante s_0 in Gleichung (6) des Textes

$$R s_0 = k - R \log R = a + C_p - R \log R$$

Nach Gleichung 271) bei Planck, hat die Dampfdruckkurve die Gleichung:

$$R \log p = C_p \log T - \frac{r}{T} + a$$

a/R ist somit die chemische Konstante (nach Nernsts Bezeichnung), für welche O. Sackur (Ann. d. Phys. **40**, 67, 1913), H. Tetrode (Ann. d. Phys. **38**, 434, 1912 u. **39**, 255, 1912), O. Stern (Phys. Zeitschr. **14**, 629, 1913) u. M. Planck, Wolfskehlvortrag, Göttingen. 1918 (soll in der Phys. Zeitschr. erscheinen) den Wert $i = \log \left[\frac{1}{h^3} (2 \pi m)^{3/2} k^{5/2}\right]$ für einatomige Gase ableiten. Mit $C_p = {}^5/_2 R$ ergibt sich daraus Gl. (6).

sodann die allgemeine Formel für die Entropie der Elektronen aufstellen, welche die Gleichungen (2) und (5) als entgegengesetzte Grenzfälle enthält und die Verbindung zwischen ihnen herstellt, so erhalten wir eine Beziehung zwischen den additiven Konstanten dieser beiden Gleichungen und können so C auf s_0 und damit nach (6) auf das elementare Wirkungsquantum h zurückführen.

Diese Hypothese selbst läßt sich aber sehr sicher aus der Quantentheorie begründen. Zwar verbleibt der Elektronenschar im Gegensatz zu einem idealen Gase immer eine gewisse potentielle Energie elektrischer Art. Aber bei steigender Temperatur wird diese im Verhältnis zur kinetischen immer kleiner. Die Bewegungen der Elektronen nähern sich damit mehr und mehr denen von Gasatomen, und wir können in den Berechnungen der Quantentheorie immer mehr die potentielle Energie vernachlässigen. Bei hinreichend hoher Temperatur läßt sich z. B. die Entropieberechnung von Tetrode und Planck[1]) unmittelbar vom idealen Gas auf die Elektronenschar übertragen.

§ 2. Die mathematische Durchführung.

Wir geben dem geschilderten Gefäße der Elektronenschar die Gestalt eines Kreiszylinders, dessen Erzeugende zu den Grundflächen senkrecht stehen, dessen Grundflächen den Radius r und jede den Inhalt $O = \pi \cdot r^2$ haben; die Höhe bezeichnen wir mit $2\,l$. Wir nehmen r als sehr groß gegen l an. Von den aus der Annahme herrührenden Vernachlässigungen wollen wir dauernden Gebrauch machen.

Die Elektronenverteilung in den vom Zylindermantel hinreichend weit entfernten Teilen des Gefäßes können wir durch die Lösung der Differentialgleichung (4) darstellen, welche wir in § 2 der vorhergehenden Arbeit unter Nr. b (Gleichung (9)) kennen gelernt haben. Setzen wir dort die Integrationskonstanten

$$x_0 = \frac{\pi}{2}, \quad K = -\frac{2\,\varkappa}{\alpha} \quad (\varkappa > 0),$$

so finden wir, wenn wir noch des weiteren

$$-\frac{\pi}{2\,\varkappa} < x < \frac{\pi}{2\,\varkappa}, \quad \text{also } \cos(\varkappa x) > 0 \tag{7}$$

annehmen:

$$\left.\begin{aligned} \varphi &= \frac{1}{\alpha}\left\{\log\left(\frac{\alpha\,\varrho_0}{2\,\varkappa^2}\right) + 2\log\cos(\varkappa x)\right\}, \quad \frac{d\varphi}{dx} = -\frac{2\,\varkappa}{\alpha}\,\mathrm{tg}\,(\varkappa x), \\ \varrho &= \frac{2\,\varkappa^2}{(\alpha\cos^2\varkappa x)}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

1) Siehe die vorhergehende Anm.

Wir wollen nun ferner die naheliegende Voraussetzung einführen, daß die Mittelebene des Gefäßes für die Elektronenverteilung eine Symmetrieebene ist. Ob auch unsymmetrische Verteilungen möglich wären, bleibe dahingestellt; sofern beide Grundflächen aus dem gleichen Stoff sind, ist die Symmetrie jedenfalls möglich. Dann haben wir, um die Formeln (7) dem anzupassen, der Mittelebene die Gleichung $x = 0$ zu geben, so daß die Grundflächen des Gefäßes die Gleichungen $x = +l$ und $x = -l$ erhalten. Die Integrationskonstante $\varkappa$ bestimmt sich unter dieser Annahme folgendermaßen: Es sollen $2n$ Elektronenmole mit der Gesamtladung $2nN\varepsilon$ im Gefäß sein. Also muß für die elektrischen Feldstärken an den Grundflächen gelten:

$$O\left[\left(\frac{d\varphi}{d\varkappa}\right)_{-l} - \left(\frac{d\varphi}{d\varkappa}\right)_{+l}\right] = 2nN\varepsilon.$$

Hierin liegt eine Vernachlässigung des Zylindermantels; ihre Berechtigung zeigt die Bemerkung, daß dessen zu rl proportionale Fläche klein ist gegen die zu r^2 proportionalen Grundflächen. Daraus aber folgt nach (8) in Rücksicht auf (4) und die Beziehung

$$R = kN$$

die Bestimmungsgleichung für $\varkappa$ als Funktion von T, O und l:

$$\varkappa \operatorname{tg}(\varkappa l) = \frac{nN^2\varepsilon^2}{2ROT} \tag{9}$$

Aus ihren unendlich vielen Wurzeln wird durch die Ungleichung (7) die kleinste positive als die hier passende ausgesondert.

Die elektrische Energie, welche zwischen der Mittelebene und der Grundfläche $x = +l$ liegt, beträgt nach (8) und (9):

$$U_e = \tfrac{1}{2} O \int_0^l \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx = \frac{2\varkappa^2}{\alpha^2} O \int_0^l \operatorname{tg}^2(\varkappa x)\, dx = \frac{2\varkappa}{\alpha^2}\left[\operatorname{tg}(\varkappa l) - \varkappa l\right] O$$

$$= nRT - \frac{2\varkappa^2 R^2 T^2 O l}{(N\varepsilon)^2}. \tag{9a}$$

Die elektrische Energie der dem Zylindermantel anliegenden Teile des Gefäßes ist hierbei vernachlässigt. Da diese Teile zu rl, hingegen die Grundflächen und das Volumen zu r^2 proportional sind, ist diese Vernachlässigung nach unserer Voraussetzung eines sehr großen Verhältnisses r/l berechtigt. Im gleichen Raume liegt die kinetische Energie

$$U_m = \tfrac{3}{2} nRT \tag{9b}$$

und die Gesamtenergie

$$U = \tfrac{5}{2} nRT - \frac{2\varkappa^2 R^2 T^2 O l}{(N\varepsilon)^2}. \tag{10}$$

Die Grundfläche $x = + l$ erfährt einen senkrechten Druck vom Betrage

$$p = \left[\frac{\varrho}{\alpha} - \frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2\right]_{x=+l} = \frac{2\varkappa^2}{\alpha^2} = \frac{2\varkappa^2 R^2 T^2}{(N\varepsilon)^2}; \tag{11}$$

er setzt sich nämlich, wie in § 5 der vorhergehenden Arbeit, aus dem Molekulardruck $\frac{\varrho}{\varepsilon} k T = \frac{\varrho}{\alpha}$ der Elektronen und dem elektrischen Zuge $\frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2$ längs der Kraftlinien zusammen. In der Nähe des Randes kann Gleichung (11) natürlich keine Gültigkeit beanspruchen, da dort die Lösung (8) der Differentialgleichung nicht gilt. Aber die Randteile der Grundfläche sind in ihrer Größe bei unveränderlichem l proportional zu r, die ganze Fläche dagegen zu r^2, so daß wir bei hinreichend großem r auf die Randteile keine Rücksicht zu nehmen brauchen, wenn wir die vom Druck bei einer Veränderung der Gefäßhöhe $2l$ geleistete Arbeit berechnen wollen. Und das ist hier unser einziger Zweck. Senkrecht zu den Kraftlinien addieren sich der Molekulardruck und der elektrische Druck $\frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2$ zu einer negativen Oberflächenspannung vom Gesamtbetrage:

$$\sigma = \int_0^l \left[\frac{\varrho}{\alpha} + \frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2\right] dx = -\frac{1}{\alpha}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_l + \frac{1}{2}\int_0^l \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx$$

$$= \frac{2nRT}{O} - \frac{2\varkappa^2 R^2 T^2 l}{(N\varepsilon^2)} \tag{12}$$

(vgl. (8), (9) und (9a).)

Wenn das Gefäß dauernd die Gestalt eines Kreiszylinders behalten soll, können wir nichts an ihm ändern als den Radius r der Grundkreise und die Höhe $2l$. Letztere denken wir uns (was sachlich nichts ausmacht) so verändert, daß wir beide Grundkreise um dieselbe Strecke, nur in entgegengesetzter Richtung, verschieben. Die Arbeit, welche die eine Hälfte der Elektronenschar leistet, auf welche sich die Energieformel (10) bezieht, nämlich die zwischen $x = 0$ und $x = + l$, ist dann $\varrho\, d O + p\, O d l$.

Fortgelassen haben wir hierbei die Arbeit, welche die Oberflächenspannung längs des Zylindermantels bei einer Veränderung der Zylinderhöhe $2l$ leistet. Das ist berechtigt; denn sie ist zu $r\,dl$ proportional, der in Rechnung gezogene Summand mit dl aber zu r^2. Man könnte im ersten Augenblick hier vielleicht die Arbeit des auf dem Zylinder-

mantel senkrechten Druckes bei einer Zunahme von r vermissen. Aber gerade diese Arbeit ist es, die der Term $\sigma d O$ angibt. Die Oberflächenspannung σ hat ja an der ebenen Grundfläche O gar keine Gelegenheit zu Kraftwirkungen und zu Arbeitsleistungen; sie äußert sich lediglich in dem Druck senkrecht zum Mantel.

(Man übersieht dies am besten nach einem Satz, der in der Relativitätstheorie eine gewisse Rolle spielt, aber unabhängig von dieser Theorie gilt; er lautet: In einem vollständigen statischen System, d. h. einem System, welches, ohne mit äußeren Körpern in Verbindung zu stehen, im statischen Gleichgewicht ist, ist das Volumenintegral über den Spannungstensor $\mathfrak{p}$, erstreckt über den ganzen Raum des Systems, also $\int \mathfrak{p}\, dV$ gleich Null[1]). Wir benutzen das schon in (8) zugrunde gelegte Koordinatensystem und berechnen $\int \mathfrak{p}_{yy}\, dV$ und $\int \mathfrak{p}_{zz}\, dV$ für das aus der Elektronenschar und dem Gefäß bestehende vollständige statische System. Integrieren wir über das Gefäßinnere, so spielen dabei die dem Zylindermantel anliegenden Teile wie bei der Auswertung der Energie keine Rolle und wir können für beide Integrale den Wert $2\sigma O$ angeben, da $\sigma = \int\limits_0^l \mathfrak{p}_{yy}\, dx = \int\limits_0^l \mathfrak{p}_{zz}\, dx$ ist. Dieser positive Wert muß ausgeglichen werden durch einen gleich großen negativen. Der kann nur von der Integration über die Wandungen herrühren, welche die Grundflächen O bilden; in diesen muß also ein Spannungszustand herrschen, für den $\int \mathfrak{p}_{yy}\, dx$ und $\int \mathfrak{p}_{zz}\, dx$, erstreckt über die Wanddicke, gleich $-\sigma$ ist. Daher muß das Flächenstück des Zylindermantels, welches dem Linienelement ds des Umfangs von O entspricht, die Kraft $2\sigma ds$ von der Elektronenschar in der Richtung seines Lotes nach außen erfahren. Die Arbeit aller dieser Kräfte, wenn r um dr wächst, ist aber $2\sigma \cdot 2\pi r\, dr = 2\sigma d O$. Oben haben wir die Arbeit nur für die eine Hälfte der Elektronen angegeben; sie ist also gleich dem oben angesetzten Summanden $\sigma d O$.)

Infolgedessen ist die Entropie dieser einen Hälfte der Elektronen gegeben durch die Differentialgleichung

$$dS = \frac{dU + \sigma d O + p O d l}{T}. \tag{13}$$

1) M. Laue, Das Relativitätsprinzip, 2. Aufl. Braunschweig 1913, § 33. Vgl. auch M. Laue, Ann. d. Phys. **35**, 524, 1911, § 5.

Wir haben schon oben T, O und l als die die Größe $\varkappa$ bestimmenden Veränderlichen betrachtet. Wollen wir auch S als Funktion von ihnen berechnen, so haben wir in (13) nach (10) zu setzen:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = \frac{5}{2} nR - \frac{2 R^2 O l}{(N\varepsilon)^2} \frac{\partial (\varkappa^2 T^2)}{\partial T} \tag{14}$$

$$\frac{\partial U}{\partial O} = - \frac{2 R^2 T^2 l}{(N\varepsilon)^2} \frac{\partial (\varkappa^2 O)}{\partial O} \tag{15}$$

$$\frac{\partial U}{\partial l} = - \frac{2 R^2 T^2 O}{(N\varepsilon)^2} \frac{\partial (\varkappa^2 l)}{\partial l} \tag{16}$$

In Hinblick auf (11) und (12) finden wir so:

$$dS = \frac{1}{T} \left\{ \left[\frac{5}{2} nR - \frac{2 R^2 O l}{(N\varepsilon)^2} \frac{\partial (\varkappa^2 T^2)}{\partial T} \right] dT \right.$$
$$\left. + \left[\frac{2nR}{O} - \frac{2 R^2 T l}{(N\varepsilon)^2} \left(\varkappa^2 + \frac{\partial (\varkappa^2 O)}{\partial O} \right) \right] dO - \frac{2 R^2 T O l}{(N\varepsilon)^2} \frac{\partial (\varkappa^2)}{\partial l} dl \right\}. \tag{17}$$

Zur Integration führen wir statt $\varkappa$ die Größe

$$\varkappa l = K \tag{18}$$

ein, die wir als Funktion von

$$v = \frac{2R}{n(N\varepsilon)^2} \frac{OT}{l} \tag{19}$$

auffassen können; denn nach (9) ist

$$K \operatorname{tg} K = \frac{1}{v}. \tag{20}$$

Die Integration ergibt dann, indem wir die Integrationskonstante A nennen:

$$S = nR \left\{ \tfrac{5}{2} \log T + 2 \log \frac{O}{n} - \left(K^2 v + \int_0^v K^2 dv \right) + A \right\}. \tag{21}$$

$K^2 v$ und $\int_0^v K^2 dv$ sind hier nach (20) Funktionen von v und damit nach (19) Funktionen von O, T und l. S ist also durch (21) als Funktion von O, T und l bestimmt.

Beweis: Nach (21) ist unter Berücksichtigung von (19)

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \tfrac{5}{2} \frac{nR}{T} - 2nR \left(K^2 + vK \frac{dK}{dv} \right) \frac{\partial v}{\partial T} = \tfrac{5}{2} \frac{nR}{T} - \frac{4 R^2}{(N\varepsilon)^2} \frac{O}{l} \left(K^2 + vK \frac{dK}{dv} \right)$$

Andererseits ist (22)

$$- \frac{2 R^2 O l}{(N\varepsilon)^2 T} \frac{\partial (\varkappa^2 T^2)}{\partial T} = - \frac{4 R^2 O}{(N\varepsilon)^2 l} \left(K^2 + TK \frac{dK}{dv} \frac{\partial v}{\partial T} \right)$$
$$= - \frac{4 R^2 O}{(N\varepsilon)^2 l} \left(K^2 + vK \frac{dK}{dv} \right);$$

denn es ist $T\frac{\partial v}{\partial T} = v$. Also stimmt der Wert $\frac{\partial S}{\partial T}$ nach (22) mit dem Faktor von dT in Gleichung (17) überein.

Nach (21) ist ferner

$$\frac{\partial S}{\partial O} = \frac{2nR}{O} - 2nR\left(K^2 + vK\frac{dK}{dv}\right)\frac{\partial v}{\partial O}$$

$$= \frac{2nR}{O} - \frac{4R^2T}{(N\varepsilon)^2 l}\left(K^2 + vK\frac{dK}{dv}\right). \tag{23}$$

Andererseits ist

$$-\frac{2R^2Tl}{(N\varepsilon)^2}\left(\varkappa^2 + \frac{\partial(\varkappa^2 O)}{\partial O}\right) = -\frac{2R^2T}{(N\varepsilon)^2 l}\left(K^2 + \frac{\partial K^2 O}{\partial O}\right)$$

$$= -\frac{4R^2T}{(N\varepsilon)^2 l}\left(K^2 + OK\frac{dK}{dv}\frac{\partial v}{\partial O}\right) = -\frac{4R^2T}{(N\varepsilon)^2 l}\left(K^2 + vK\frac{dK}{dv}\right);$$

denn es ist $O\frac{\partial v}{\partial O} = v$. Der Wert $\frac{\partial S}{\partial O}$ nach (23) stimmt somit überein mit dem Faktor von dO in Gleichung (17).

Schließlich ist nach (21)

$$\frac{\partial S}{\partial l} = -2nR\left(K^2 + vK\frac{dK}{dv}\right)\frac{\partial v}{\partial l} = \frac{4R^2OT}{(N\varepsilon)^2 l^2}\left(K^2 + vK\frac{dK}{dv}\right). \tag{24}$$

Andererseits ist aber

$$-\frac{2R^2OTl}{(N\varepsilon)^2}\frac{\partial(\varkappa^2)}{\partial l} = -\frac{2R^2OTl}{(N\varepsilon)^2}\frac{\partial}{\partial l}\left(\frac{K^2}{l^2}\right)$$

$$= -\frac{4R^2OT}{(N\varepsilon)^2}K\left(-\frac{K}{l^2} + \frac{1}{l}\frac{dK}{dv}\frac{\partial v}{\partial l}\right) = \frac{4R^2OT}{(N\varepsilon)^2 l^2}\left(K^2 + vK\frac{dK}{dv}\right);$$

denn es ist $\frac{1}{l}\frac{\partial v}{\partial l} = -\frac{v}{l^2}$. Also stimmt der Wert $\frac{\partial S}{\partial l}$ nach (24) mit dem Faktor von dl in (17) überein.

Damit ist die Gleichung (21) bewiesen.

Durch teilweise Integration finden wir wegen (20)

$$\int K^2 v = K^2 v - 2\int vK\frac{dK}{dv}dv$$

$$= K\operatorname{cotg}K - 2\int \operatorname{cotg}K\,dK = \operatorname{cotg}K - 2\log\sin K$$

Für $v = 0$ wird $K = \frac{\pi}{2}$, $\operatorname{cotg}K = \log\sin K = 0$.

Aus (21) folgt also:

$$S = nR\left\{\frac{5}{2}\log T + 2\log\frac{O}{n} + 2\left(\log\sin K - K\operatorname{cotg}K\right) + A\right\} \tag{24a}$$

Dies ist die allgemeine Formel für die Entropie; für die Grenzfälle hoher und verhältnismäßiger niedriger Temperatur muß sich aus ihr die Entropieformel für ein ideales Gas und unsere frühere Formel (2) für eine Oberflächenschicht ergeben.

§ 3. Die Grenzfälle.

In § 1 haben wir die Grenzfälle hoher und niederer Temperatur als besonders wichtig angekündigt. Wir lenken unser Augenmerk zunächst auf den zweiten. Sein Kennzeichen lautet:

$$v = \frac{2 R O T}{n (N \varepsilon)^2 l} \ll 1 \tag{25}$$

(vgl. (19)). Nach (9) oder nach (20) schließt man aus ihm:

$$\frac{\pi}{2} - K = \frac{\pi}{2} - \varkappa l \ll 1 \tag{26}$$

Da somit l nur wenig unter dem Wert $\frac{\pi}{2\varkappa}$ von x liegt, für welchen das Potential φ nach (8) positiv unendlich wird, haben wir hier ganz die in der früheren Arbeit untersuchten Verhältnisse, bei denen die Elektronen eine Oberflächenhaut an der Gefäßwand bilden. Das gilt auch für die Werte der Energie U, der Oberflächenspannung σ und des Druckes p, für welche wir die in § 5 der früheren Arbeit abgeleiteten (Gleichungen (40) und (42) daselbst) wiederfinden. In den jetzigen Formeln (10) und (12) ist nämlich das Verhältnis des zweiten zum ersten Summanden, wenn wir für $\varkappa$ den Näherungswert $\frac{\pi}{2l}$ setzen,

$$\frac{\pi^2 R T O}{5 n (N \varepsilon)^2 l} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\pi^2 R T O}{4 n (N \varepsilon)^2 l} \tag{27}$$

und dies sind nach (25) sehr kleine Zahlen. Schreiben wir aber die Gleichung (11)

$$p = \frac{\pi^2}{2 l^2} \frac{R^2 T^2}{(N \varepsilon)^2} = \frac{\pi (N \varepsilon)^2}{8 O^2} v^2, \tag{28}$$

so erkennen wir, daß p sich mit abnehmendem v wie v^2 dem Wert Null nähert. In Gleichung (24a) endlich sind $\log \sin K$ und $\operatorname{cotg} K$ verschwindend klein, so daß man die Gleichung (2) wiederfindet:

$$S = n R \left\{ \tfrac{5}{2} \log T + 2 \log \frac{O}{n} + \tfrac{9}{2} + 2 \log C \right\}, \tag{29}$$

sofern man der Konstanten A in Gleichung (24a) den Wert gibt

$$A = \tfrac{9}{2} + 2 \cdot \log C. \tag{29a}$$

Der Grenzfall hoher Temperatur trägt im Gegensatz hierzu das Kennzeichen

$$v = \frac{2ROT}{n(N\varepsilon)^2 l} >> 1. \tag{30}$$

Dann ist nach (9) oder der gleichbedeutenden Formel (20)

$$K^2 = (\varkappa l)^2 = \frac{1}{v} = \frac{n(N\varepsilon)^2}{2R}\,\frac{l}{OT} << 1. \tag{31}$$

Für den Bereich $-l \leqq x \leqq +l$ können wir innerhalb dieser Näherung die Gleichungen (8) ersetzen durch

$$\varphi = \text{const} - \frac{n\,N\varepsilon \cdot x^2}{2\,l\,O}, \quad \frac{\varrho}{N\varepsilon} = \frac{n}{Ol}, \tag{32}$$

denen zufolge die $2n$ Elektronenmole sich über den verfügbaren Raum $2\,Ol$ gleichmäßig verteilen, als ob ihre gegenseitige Abstoßung nicht vorhanden wäre. Den tieferen Grund dafür zeigt die Berechnung der potentiellen und der kinetischen Energie. Nach (9a) findet man $U_e = 0$, wenn man bei der Näherung (31) stehen bleibt; erst die um ein Glied fortgesetzte Formel

$$K^2 = (\varkappa l)^2 = \frac{1}{v} - \frac{1}{3\,v^2} \tag{33}$$

gestattet den wahren Wert von U_e zu berechnen; nämlich

$$U_e = \frac{n^2 (N\varepsilon)^2 l}{6\,O}, \tag{34}$$

was man einfacher aus (32) nach der Gleichung

$$U_e = \tfrac{1}{2}\, O \int\limits_0^l \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 dx$$

berechnet. Danach ist das Verhältnis

$$\frac{U_e}{U_m} = \tfrac{1}{9}\,\frac{n(N\varepsilon)^2 l}{ROT} = \frac{2}{9v} << 1$$

(vgl. (9b)), und die Gesamtenergie wird im wesentlichen gleich der kinetischen, also

$$U = \tfrac{3}{2}\, nRT \tag{35}$$

wie bei einem idealem Gase. Für den Druck findet man nach (11) und nach (31)

$$p \cdot Ol = nRT, \tag{36}$$

was mit der Zustandsgleichung eines idealen Gases von $2n$ Molen im Volumen $2\,Ol$ übereinstimmt. Für die Oberflächenspannung σ folgt aus (12) und (31) der Wert $\frac{nRT}{O}$. Sie zeigt keineswegs einen Unterschied gegenüber dem idealen Gase an. Ein solches leistete nämlich bei einer Vergrößerung des Radius r des Grundkreises O unseres zylindrischen Gefäßes die Arbeit

$$p \cdot 4\pi l r d r = 2nRT\frac{dO}{O}.$$

Die Arbeit der hier berechneten „Oberflächenspannung" ist aber, wenn man beide Grundflächen berücksichtigt, $2\sigma dO = 2nRT\frac{dO}{O}$, also ebenso groß. Es drückt sich also in diesem σ nur die Tatsache aus, daß auch der Zylindermantel einen Druck erleidet; wie wir das schon in § 2 gesehen haben.

In der Entropieformel (24a) ist nach (31) $K \operatorname{cotg} K = 1$ zu setzen. Ferner wird im Hinblick auf (19) und (20)

$$2 \log \sin K = \log K^2 = -\log v = \log\left(\frac{n(N\varepsilon)^2}{2R} \cdot \frac{l}{OT}\right).$$

Gleichung (24a) erhält dann nach (29a) die Gestalt:

$$S = nR\left\{\tfrac{3}{2}\log T + \log\frac{Ol}{n} - \log\frac{2R}{(N\varepsilon)^2} + \tfrac{5}{2} + 2\log C\right\}. \qquad (37)$$

Da Ol das Volumen der n Mole ist, für welche (37) die Entropie mißt, so stimmt (37) mit der Formel (5) für die Entropie eines Gases überein; wir haben nur noch

$$-\log\frac{2R}{(N\varepsilon)^2} + \tfrac{5}{2} + 2\log C = s_0,$$

oder nach (6)

$$C = \frac{(\pi m)^{\frac{3}{4}}(2k)^{\frac{5}{4}}}{N|\varepsilon|h^{\frac{3}{2}}} \qquad (38)$$

zu setzen. Diese Formel löst das Problem, das wir uns hier gesetzt haben. Wir heben nochmals hervor, daß wir hierbei, wie immer in den Formeln, das Lorentzsche Maßsystem für ε benutzt haben.

§ 4. Zahlenangaben.

Trotzdem bei dieser Rechnung die Bildkraft noch unberücksichtigt geblieben ist, wollen wir doch den Zahlenwert von C nach (38) mitteilen. Wir benutzen die Zahlenwerte:

$m = 9{,}00 \cdot 10^{-28}$ gr, $k = 1{,}34 \cdot 10^{-16}$ gr cm^2 sec^{-2} grad^{-1},
$h = 6{,}51 \cdot 10^{-27}$ gr cm^2 sec^{-1},

schließlich für die Ladung ($N\varepsilon$) eines Mols Elektronen den 96540 Coulombs im Lorentzschen Maßsystem entsprechenden Wert

$$N\varepsilon = -2{,}896 \cdot 10^{14} \times \sqrt{4\pi}\ \text{gr}^{\frac{1}{2}}\ \text{cm}^{\frac{3}{2}}\ \text{sec}^{-1}$$

Dann ergibt Formel (38)

$$C = 7{,}8 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^{-2}\ \text{grad}^{-\frac{5}{4}}.$$

Der in Formel (1) auftretende Faktor wird infolgedessen im Lorentzschen Maßsystem

$$\frac{(N\varepsilon)^3}{2R} C^2 = -4{,}0 \cdot 10^6\ \text{gr}^{\frac{1}{2}}\ \text{cm}^{\frac{3}{2}}\ \text{sec}^{-1}\ \text{grad}^{-\frac{3}{2}}, \qquad (39)$$

da $R = 8{,}31 \cdot 10^7$ gr cm^2 sec^{-2} grad^{-1} ist. Wollen wir zum elektrostatischen Maßsystem übergehen, so bleibt der Wert von C zwar unverändert, wie die Gleichungen (2) und (3) zeigen; denn in ihnen ist keine der anderen Größen elektromagnetischer Art und deshalb von den Unterschieden der elektromagnetischen Maßsysteme abhängig. Formel (1) hingegen muß dann

$$\varrho_g = 2\pi \frac{(N\varepsilon)^3}{R} C^2 T^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{RT}}$$

geschrieben werden; der Faktor in ihr hat den Wert:

$$2\pi \frac{(N\varepsilon)^3}{R} C^2 = -1{,}1 \cdot 10^6\ \text{gr}^{\frac{1}{2}}\ \text{cm}^{\frac{3}{2}}\ \text{sec}^{-1}\ \text{grad}^{-\frac{3}{2}}. \qquad (40)$$

Eine gewisse, wenngleich nur sehr rohe Probe auf diese Zahlen liegt in der Berechnung der Elektronenaffinität μ nach Gl. (1) und dem Wert, den nach der Tabelle in § 7 der vorhergehenden Arbeit ϱ_g für 2400° abs. bei Wolfram annimmt. Man findet so:

$$\mu = -4{,}3 \cdot 10^{12}\ \text{erg}$$

Dies ist nach Gleichung (49) der vorhergehenden Untersuchung die Zunahme der freien Energie des Metalls bei Zuführung eines Mols Elektronen. Eine Arbeit von gleichem Betrage wird geleistet, wenn wir dies Mol einen Potentialunterschied von 4,5 Volt durchlaufen lassen. Sowohl das Vorzeichen wie die Größenordnung dieses Wertes ist nicht unerwartet. Denn die Differenz der Werte von μ für zwei metallische Leiter bestimmt die Voltasche Potentialdifferenz zwischen ihnen und so wenig Genaues über diese auch bekannt ist, so scheinen doch alle An-

gaben darüber von der Größenordnung eines Volts zu sein. Jedenfalls spricht die Probe nicht gegen die Richtigkeit der Gleichung (38).

Bei dieser Arbeit, besonders bei den zahlmäßigen Rechnungen unterstützte mich mein Freund Dr. M. Linnemann in Würzburg, dem ich auch an dieser Stelle dafür meinen Dank aussprechen möchte.

Frankfurt a. M., Institut f. theoretische Physik, August 1918.

(Eingegangen 14. August 1918.)

Sammelkristallisation in Beziehung zum Atomfeld der Kristalle.

Von **R. Gross.**

(Mit 9 Figuren.)

I. Einleitung.

Der vielfach und in verschiedener Weise unternommene Versuch (1, 2, 3, 4) Wachstums- und Lösungskörper der Kristalle aus der Theorie der Oberflächenspannungen abzuleiten, liefert nur für einzelne kristallographische Erscheinungen brauchbare Erklärungen. Andere, und zwar gerade die kristallographisch interessantesten des makroskopischen polyedrischen Wachstums und der gesetzmäßigen Lösung widerstreben einer Betrachtung von diesem Gesichtspunkt aus. Der Kern aller thermodynamischen Spekulationen besteht nämlich in der Annahme, daß beim Kristallwachstum stets diejenige Form erstrebt wird, für welche die spezifische Oberflächenenergie ein Minimum ist. Stillschweigend wird dabei angenommen, daß die spezifische Oberflächenenergie einer Kristallfläche eine von der Größe der Fläche und von der Konzentration der umgebenden Lösung unabhängige Konstante sei. Die kristallographischen Experimente zeigen jedoch, daß dies keineswegs der Fall ist.

Läßt man Kristalle bei auch nur wenig verschiedenen Übersättigungen wachsen, so zeigen die gebildeten Kristallkörper sehr verschiedene Form. Noch auffallender ist die Tatsache, daß bei der Einstellung sehr kleiner Untersättigungen der Kristallkörper sofort einer prinzipiell gerade entgegengesetzten Endform zustrebt (5, 6, 7). Die spezifische Oberflächenenergie scheint demnach bei den angegebenen Veränderungen hochgradig und für verschiedene Kristallflächen in verschiedenem Sinne veränderlich zu sein. Da außerdem Oberflächenspannungen an Kristallen nur sehr schwer zu messen sind, so ist es begreiflich, daß die theoretische Behandlung kristallographischer Erscheinungen von diesem Gesichtspunkte aus wenig Fortschritte gemacht hat.

Kürzlich auf Anregung von Herrn Prof. J. Stark (Greifswald) unternommene experimentelle Untersuchungen brachten mich zur Überzeugung, daß an Stelle der Oberflächenspannung ein komplizierterer Begriff zweckmäßig eingeführt ist, wofür ich im folgenden in Anlehnung an Grandjean (27), P. Weiss u. a. den Ausdruck „molekulares Feld" verwende. Über die Natur der von Atom zu Atom wirksamen Anziehungskräfte soll zunächst keine Entscheidung getroffen werden, so daß wir über Grandjeans Spekulationen nicht hinausgehen.

Die volle Fruchtbarkeit dieses neuen Begriffes zeigt sich erst bei den komplizierteren kristallographischen Erscheinungen der gesetzmäßigen Parallelverwachsung und der Zwillingsbildung, wo der längs der Kristalloberfläche periodisch und in verschiedenen Richtungen verschieden erfolgende Intensitätswechsel des molekularen Feldes die zunächst unübersichtlichen Tatsachen in einfacher Weise erklärt.

Auffällig ist, daß die eben geschilderte Auffassung im Gebiete der Sammelkristallisation andere Verhältnisse verlangt, als sie sich aus den gewöhnlichen thermodynamischen Ansätzen ergeben. Gerade hier glaubten verschiedene Forscher die experimentellen Ergebnisse mit Berücksichtigung der Oberflächenspannung genügend erklären zu können.

Als Sammelkristallisation[1]) sei im folgenden die Erscheinung bezeichnet, daß größere Kristalle auf Kosten kleinerer direkt berührender oder in gleicher Lösung oder gleichem Dampf befindlicher Nachbar-

1) Der Name findet sich in Rinnes Gesteinskunde 3. Aufl. 1908, S. 167. In gleicher Bedeutung werden in der Technik gebraucht: Kornvergrößerung, -vergröberung, croissance de grains, Rekristallisation, Einformung, Formierung, Forcierkrankheit, Umstehen ... Der so bezeichnete Vorgang ist nicht stets der gleiche, auch Sammelkristallisation ist bereits in abweichender Bedeutung gebraucht worden.

individuen weiterwachsen, ohne daß eine Modifikationsverschiedenheit zwischen ihnen und den Nachbarkristallen besteht. Man kann den Vorgang sonach als isotherme Destillation vom kleineren zum größeren physikalisch und chemisch vollkommen gleichgebauten Kristallkorn auffassen.

Von verschiedener Seite wird dies überhaupt für unmöglich gehalten. So vertritt O. Lehmann die Ansicht, daß hier stets Modifikationsänderungen im Spiele seien. Er konnte beim Erhitzen ausgewalzter oder zerstückelter Salzpräparate unter dem Mikroskop keine Spur von Sammelkristallisation erkennen. Der negative Ausfall des Experimentes dürfte uns lediglich beweisen, daß die von Lehmann durch das Auswalzen erreichte Zerkleinerung nicht hinreichend war. Andererseits ist es auch schwer, im einzelnen Fall zu beweisen, daß während des Vorgangs Modifikationsänderungen nicht vorlagen. Zur theoretischen Betrachtung geeignete, z. T. reproduzierbare Beispiele sind an den verschiedensten Substanzen bekannt geworden.

II. Sammelkristallisation hochdispersen Wolframmetalls zu einheitlichem Kristall.

In den sogenannten Metallfadenlampen werden seit längerer Zeit feine, aus Wolframpulver gepreßte Fäden statt der schwieriger herstellbaren gezogenen Wolframdrähte verwendet. Nach längerer Brenndauer zeigte sich vor allem bei ersteren, in geringerem Maße aber auch bei letzteren stets eine als Rekristallisation bezeichnete Erscheinung. Das ehemals homogen erscheinende Produkt löst sich in ein Aggregat größerer Kristallpartikel auf. Damit ist eine Herabsetzung der Festigkeit des Präparates verbunden, die die durchschnittliche Lebensdauer der Lampen kürzt. Das Verfahren der Firma Pintsch leitet nun den ehemals schädlichen Vorgang so zweckmäßig, daß gerade auf diesem Wege haltbare Präparate zustande kommen.

Als Ausgangsmaterial dient feines Wolframpulver, das durch Glühen von WO_3 in Wasserstoffatmosphäre gewonnen wird. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, daß das Pulver scheinbar aus Klümpchen von durchschnittlich $5 \cdot 10^{-4}$ cm Durchmesser besteht. Es läßt sich durch sanftes Verreiben mit geeigneten Suspensionsmitteln erreichen, daß die Klümpchen in ihre kleineren, scheinbar nur locker aneinander haftenden Subpartikeln zerteilt werden. Diese kleinsten Teilchen zeigen bereits lebhafte Brownsche Bewegung und sind zum großen Teil nur mehr ultramikroskopisch nachzuweisen. Sie besitzen schätzungsweise Durchmesser von 10^{-5} cm.

Bezüglich des Aggregatzustandes der einzelnen Teilchen gibt die röntgenometrische Untersuchung Auskunft. Belichtet man eine kleine Probe des Pulvers mit einem dünn ausgeblendeten Röntgenstrahl, so entstehen die Beugungserscheinungen, die nach Debye und Scherrer für die kristalline Natur der wirr durcheinanderliegenden Partikeln charakteristisch sind. Debye hat das Raumgitter der Pulverkörner bestimmt (9). Es ist ein einfaches kubisches mit je einem Atom in

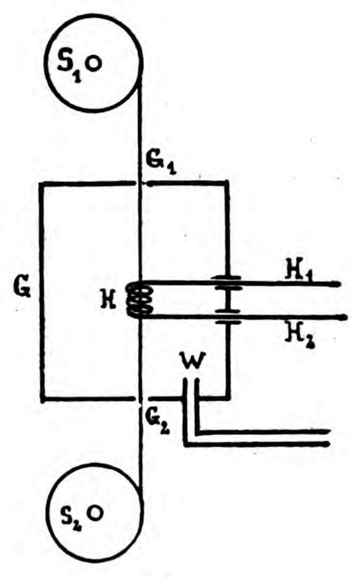


Fig. 1.

der Würfelecke und einem im Würfelzentrum. Damit ist wohl bewiesen, daß die sehr kleinen Teilchen wirkliche Kristalle sind, wenn auch polyedrische Oberflächen daran nicht erkannt werden können.

Das so beschaffene Pulver wird nun mit wenig Bindemittel gemengt und nach Zusatz von 1 oder 2 Proz. Thoroxyd, für dessen Zweckmäßigkeit vorläufig nur die Erfahrung spricht, durch enge Diamantdüsen zu zylindrischen Fäden von 5 bis $10 \cdot 10^{-3}$ cm Durchmesser gespritzt.

Das für uns Wesentliche ist der nun folgende, sogenannte Formierungsvorgang [1]), der schematisch in Fig. 1 dargestellt sei. In einem

1) Das Verfahren wurde durch die Firma Pintsch, A.-G., Berlin erfunden und ausgearbeitet.

bei W mit Wasserstoffgas gespeisten Kasten G ist eine Wolframspirale H mit den Zuleitungen H_1 und H_2 angebracht, die elektrisch bis zur Weißglut erhitzt wird. Der gespritzte Faden wird von der Spule S_2 durch ein Uhrwerk gleichförmig abgewickelt, tritt bei G_2 in den Ofenraum, bei H ohne zu berühren durch die Heizspirale und bei G_1 aus dem Ofen, um als fertiges Produkt auf S_1 aufgewunden zu werden. Die Wasserstoffatmosphäre im Ofen verhütet das Verbrennen des Fadens. Die Temperatur in H beträgt schätzungsweise 2000 bis 2200°, der Schmelzpunkt des Wolframmetalles 2900 bis 3000°.

Die Umwandlung des Fadens vollzieht sich in der nur einige Millimeter hohen Achse der Spirale H. Der fertige Kristall hat zwar noch zylindrische Umgrenzung, es läßt sich jedoch experimentell nachweisen, daß er einen einheitlichen Kristall darstellt. Legt man ihn in Fluß-Salpetersäure, so verwandelt sich der Zylindermantel der ganzen Länge nach in ein Prisma. Ein dünnes Röntgenstrahlbündel entwirft, wenn es auf den fertigen Kristalldraht gerichtet wird, hinter diesem ein normales Lauephotogramm.

Während der Formierung läuft also bei G_1 ständig ein Kristallstück nach oben, das in H in dem nämlichen Tempo weiterwächst, in welchem es durch die Bewegung der Spule S_1 aus H weggezogen wird. Der Vorgang kann so geleitet werden, daß kristallographische Homogenität in beliebiger Länge gewahrt bleibt. Als die günstigste Verschiebungsgeschwindigkeit ergab sich 0,06 bis 0,07 cm/sec.

Durch die rechnerische Analyse (8) konnte gezeigt werden, daß die Atomanordnung des einheitlichen Drahtes noch die gleiche ist, wie in jedem einzelnen Partikel des Ausgangsmaterials. Der fertige Draht und das „amorphe" Pulver im Faden gehören also einer Modifikation an. Die Umwandlung bestand nur in einer Vereinigung der vielen sehr kleinen Einzelindividuen bei Temperaturen, die weit unter dem Schmelzpunkt liegen, zu einem einheitlichen Kristall.

Es ist für die Beurteilung des Vorgangs von Wichtigkeit, daß die kristallographischen Achsen in dem fertigen Kristall keine bestimmte Orientierung zur Fadenachse haben. Beim Beginn des Vorgangs befand sich offenbar zufällig in der Fadenmasse ein größeres Kristallindividuum, das beim Passieren der Heizspirale sich durch Aufzehren seiner Nachbarn so vergrößerte, daß kein Individuum des unveränderten Fadens ihm an Masse gleichkam. Dieser zufällig zur Vorherrschaft gelangte Keim wächst dann in seiner Orientierung weiter, solange ihm durch Vorrücken des Erhitzungsquerschnittes Fadenmaterial sehr viel kleinerer Korngröße im geeigneten Temperaturzustand dargeboten wird.

Bei der Ätzung des Kristalldrahtes entsteht auf den Prismenflächen eine sehr feine Parallelstreifung. Aus ihrer kristallographischen Orientierung ergibt sich, daß sie als Schnittspuren ehemaliger Trennungsflächen zwischen dem einheitlichen Kristall K und der noch feinkörnigen Fadenmasse F (siehe Fig. 2) zu denken sind. Vermutlich haben sich Verunreinigungen der Fadenmasse längs der augenblicklich bestehenden Flächen E_1, E_2, E_3 (Fig. 2) zusammengeschoben und sind dann in unveränderter Lage beim Weiterwachsen des Kristalles in die homogene Masse von K eingeschlossen worden.

Für das Gelingen des Experimentes ist ein jäher Temperaturanstieg beim Passieren der Heizspirale notwendig. Wird in der feinkristallinen



Fig. 2.

Fadenmasse die Entstehung eines größeren Kristalles bereits vor der Formierungsstelle möglich, so wächst dem einheitlichen Kristall K oft eine ebenbürtige anders orientierte Partikel entgegen, die sich auf der einen Seite bis zu den begrenzenden Flächen $E_1 E_2 E_3$ vorschiebt, auf der anderen Seite nun ihrerseits bis zum neuen Eintritt einer solchen Störung fortgeführt wird. Der fertige Kristalldraht zeigt dann nach dem Ätzen einzelne, gegeneinander gedrehte Prismen verschiedenen Querschnitts. Aus Lauephotogrammen und Ätzversuchen ergab sich, daß es sich in diesem Fall um mehrere in sich einheitliche, aber verschieden gegeneinander orientierte Kristalle handelt. An den Berührungsstellen zweier Individuen, den sogenannten „Stoßstellen" sind nach der Ätzung die Flächenstückchen E_1 und E_3 oft in solcher Größe sichtbar, daß ihre Messung möglich wird und die Beziehung zu den Schnittspuren (der feinen Parallelstreifung) hervortritt.

Die Flächen $E_1 E_2 E_3$ besitzen also während des Vorgangs bei einer ungefähr 800^0 unter dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur die Fähigkeit, die Atome der sie unmittelbar berührenden, sehr kleinen

Partikel der Fadenmasse in solche Lage zu zwingen, daß eine Fortsetzung der Struktur des einheitlichen Kristalls resultiert, wogegen sie beträchtlich größeren Partikeln gegenüber (im Falle der Stoßstellen) diese Fähigkeit nicht mehr besitzen.

III. Sammelkristallisation an Metallen zu Kristallaggregaten.

Wird im Gegensatz zum vorhergehenden Experiment ein größeres Volumen feinkristallinen Metalles längere Zeit gleichmäßig erwärmt, so bilden sich die Zentren der Sammelkristallisation gleichzeitig an verschiedenen Punkten des Ausgangsmateriales heraus. Die entstehenden größeren Kristalle schieben ihre Grenzen dann allseitig vor, bis sie mit einem Nachbarindividuum zusammentreffen. Die in der Technik oft unangenehm empfundene Erscheinung ist weit verbreitet. Kesselbleche, die längere Zeit Temperaturen von ca. 500° ausgesetzt sind, werden

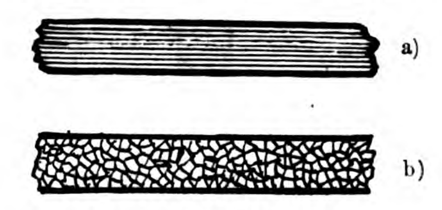


Fig. 3.

grobkristallin und brüchig. In dünnen Kupfer- und Eisendrähten die aus Kriställchen von 3 bis $5 \cdot 10^{-4}$ cm Durchmesser zusammengesetzt sind, entstehen nach längerem Glühen Kristallindividuen von mehreren Millimetern Länge. Ähnlich verhalten sich Kadmium, Zink, Zinn, Blei, Eisen, Platin usw. Die Erscheinung vollzieht sich bei 2700° C bereits in einigen Minuten an den gezogenen Wolframdrähten der elektrischen Halbwattlampen (10). Die Struktur des gezogenen Fadens zeigt Fig. 3a[1]). Sie läßt sich mikroskopisch sichtbar machen, wenn der Draht zur Hälfte angeschliffen und dann geätzt wird. Sehr viel feine, durch das Ziehen langgestreckte Kristallfasern sind zu einem Bündel vereinigt und die Biegungsfähigkeit kommt sonach in ähnlicher Weise zustande, wie bei den aus Einzeldrähten gewundenen Drahtseilen. Der Durchmesser einer solchen Faser beträgt bei den gebräuchlichen Glühlampendrähten im Durchschnitt ungefähr 10^{-4} cm. Nach dem Glühen ergibt die gleiche Behandlung des Drahtes das Bild der Fig. 3b. Die langgestreckten

1) Aus (10).

Kristalle sind zu einzelnen Kristallkörnern geworden, die mosaikartig den Draht zusammensetzen.

Die unter III genannten Erscheinungen sind insofern von der Bildung des einheitlichen Wolframdrahtes verschieden, als bei ihnen die Vorbehandlung des Ausgangsmaterials durch Dehnen, Hämmern oder Walzen für das Gelingen des Experimentes erforderlich ist. Genaue mikroskopische Untersuchungen stellte Robin (11) an. Er experimentierte sowohl mit leicht als mit schwerer fließenden reinen Metallen und Legierungen und untersuchte das Aussehen wirklicher oder angeschliffener Oberflächen nach dem Erkalten der Schmelze, nach dem Auswalzen und nach dem Wiedererwärmen.

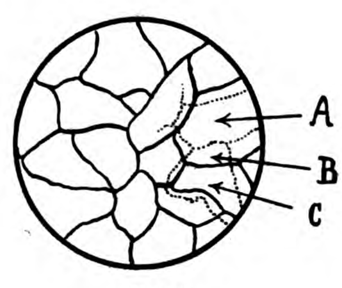


Fig. 4.

Beim Erkalten wachsen von einzelnen Zentren ausgehend einzelne Kristallindividuen, die ihre Oberflächen so weit vorschieben, bis sie mit der Oberfläche des Nachbarindividuums zusammentreffen. Die Stellen wo sich zwei Individuen berühren (Kornfugen), bleiben auch bei reinen Metallen nach der vollkommenen Verfestigung sichtbar. Außer den Kornfugen (in Fig. 4 ausgezogene Linien) konnte er noch ein System von Sprüngen (in Fig. 4 punktierte Linien) erkennen, die nahe den Kornfugen verliefen, aber offenbar nur eine sekundäre Erscheinung darstellen: In den bereits festgewordenen Kristallkörnern sind infolge der zufälligen Orientierung die Ausdehnungskoeffizienten in verschiedenen Achsen verschieden, so daß es bei der weiteren Abkühlung des Metalles leicht zu Zerreißungen in der Nähe der Kornfugen kommt. Das Netz der Kristallsprünge verschwindet bei häufigerem Wiedererwärmen. Dagegen ist eine Verschiebung der Kornfugen nicht bemerkbar. Betrachten wir also drei nebeneinanderliegende Stellen des Präparates A, B, C (in Fig. 4) so ist das Raumgitter in A und B offenbar sehr nahe parallel. Die Teile A und B gehörten anfänglich zum gleichen Kristallkorn und

wurden nur durch ungleiche Zusammenziehung der Nachbarkörner auseinandergedrückt. Dagegen kann in *C*, dem Teil eines fremden Kornes, die Orientierung der Gitterlinien in beliebiger Weise von *B* verschieden sein. Beim Wiedererwärmen findet nun Sammelkristallisation zwischen *A* und *B*, aber nicht zwischen *B* und *C* statt. Bei der im Präparat vorliegenden Korngröße werden kristallographisch wesentlich verschieden orientierte Partikel nicht merklich aufgezehrt, sehr nahe gleich orientierte können sich jedoch ohne Hinterlassung einer Trennungsspur wieder an dem Stammkorn anlagern.

Wird das erkaltete Metall gewalzt, so werden die Kornfugen größtenteils zerstört. An ihrer Stelle erscheinen neue bei relativ niedrigen Temperaturen (60° für Zinn, 80° für Zink, 200—250° für Gold, 260° für Antimon, 380° für Eisen, 500° für Nickel). Die Korn-

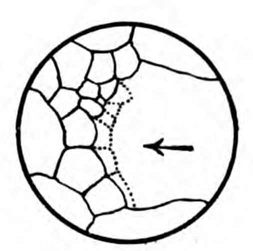


Fig. 5.

bildung dürfte schon bei tieferen Temperaturen begonnen haben (12), aber erst bei den angegebenen sichtbar werden. Die Kornfugen verschieben sich bei weiterer Erwärmung und lassen sich in ihrem Gang verfolgen, da die Spuren der früheren in späteren Stadien teilweise erhalten bleiben. Es dürfte hierfür der gleiche Grund anzugeben sein wie für die Bildung der feinen Parallelstreifung auf den Ätzflächen der gewachsenen Wolframdrähte. Bei relativ niedrigen Temperaturen geht die Verschiebung der Kornfugen langsam vor sich. Es entsteht dabei ein großkörnigeres Aggregat als in der Nähe des Schmelzpunktes, wo auch die kleinen Körner sich sehr rasch vergrößern und so der Ausbreitung der großen Körner entgegenwachsen (Eisen, Zinn, Zink, Aluminium (13)). Das Wachstum vollzieht sich in den ersten Augenblicken des Anwärmens sehr schnell, verlangsamt sich wieder und kommt praktisch zum Stillstand für Blei und Zinn nach 30—45 Min., für Eisen nach 1—2 Stunden. Das Vordringen eines größeren Korns unter Aufzehren der kleineren zeigt Fig. 5. (Die punktierten Grenzen

sind die früheren.) Wenn ein unter der Oberfläche liegendes Korn sich so stark vergrößert, daß es allmählich mit immer größerem Querschnitt in die Oberfläche hineinragt, so scheint auf dieser eine neue Masche des Fugennetzes zu entstehen und sich auszudehnen (Fig. 6).

Die unter III geschilderten Vorgänge sind demnach viel komplizierter als das Wachstum des einheitlichen Drahtkristalles beim Wolfram. Hier ist nicht nur die Größe des Kristallindividuums für seine Fähigkeit andere Individuen aufzuzehren charakteristisch, sondern auch seine innere Beschaffenheit. Tammann nimmt an, daß beim Ziehen oder Strecken eines Metalls Verschiebungen der Atome längs den Gleitflächen erfolgen, wobei unter Aufwendung eines Teiles der zum Ziehen verwendeten Energie atomistische Spannungen im Kristall erzeugt werden. Hierdurch ist der gestreckte Kristall dem gewachsenen gegenüber metastabil und wandelt sich freiwillig in die Struktur des ge-

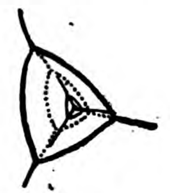


Fig. 6.

wachsenen Kristalles um. Der Vorgang vollzieht sich bei höheren Temperaturen verhältnismäßig rasch, bei gewöhnlicher Temperatur so langsam, daß er in vielen Fällen praktisch unmerklich wird.

IV. Sammelkristallisation im wässerigen Sol.

Löst man so viel käufliches durch Schutzkolloid stabilisiertes Silber in gewöhnlichem destilliertem Wasser, bis sich ein dunkelbraunes Sol gebildet hat, so entsteht nach längerer Zeit eine Ausflockung, die in einigen Wochen zur teilweisen Entfärbung und Bildung eines schwachen, rostbraunen Niederschlags fortgeschritten ist. Bei der mikroskopischen Untersuchung erkennt man neben wirrem Haufwerk stark glänzende, über 10^{-4} cm große Kristalle. Das Glitzern dieser neu entstandenen Kriställchen ist bei starker Beleuchtung bereits mit bloßem Auge sichtbar. Bei der sehr geringen Löslichkeit des Silbers in Wasser können die Kristalle nur durch Zusammenkristallisieren der in Flocken zusammenhängenden submikroskopischen Silberpartikel entstanden sein. In der Natur dürften größere Goldkörner und -klumpen (nuggets) der-

Seifenablagerungen nicht als unmittelbare Produkte der mechanischen Aufbereitung primärer goldhaltiger Lagerstätten zu betrachten sein. Das ergibt sich bereits aus der Tatsache, daß die Körner oft größer sind als das Berggold auf primärer Lagerstätte zu sein pflegt. Mitunter wurde auch schaliges Gefüge beobachtet. Die Anschauung, daß das Berggold erst durch chemische Vorgänge in lösliche Verbindungen übergeführt und dann an Ort und Stelle ausgeschieden sei, bereitet vom chemischen Standpunkt aus gleichfalls Schwierigkeiten (28). So liegt hier vermutlich wie im Falle des kolloidalen Silbers Sammelkristallisation vor. Das Berggold wird im bewegten Oberlauf eines Flusses in sehr feine Teilchen zerrieben und gelangt als Suspension in stilleres Wasser, wo Ausflockung und Zusammenwachsen zu kompakten Konkretionen stattfindet.

V. Sammelkristallisation bei Nichtmetallen.

Außer bei Metallen ist die Sammelkristallisation wenig bekannt. Daß der Vorgang nicht prinzipiell auf Metalle beschränkt ist, zeigen Versuche von Becker (14). Er nahm die Versuche von Hall über die Schmelzbarkeit des kohlensauren Kalkes wieder auf. Er bettete zu diesem Zweck Kristalle von Kalkspat oder Aragonit in Kalk- oder Kreidepulver, verschloß das ganze in Ton-, Porzellanröhren oder Flintenläufe und setzte es verschiedenen Temperaturen aus. Er konnte dabei den einwandfreien Nachweis der Schmelzbarkeit des Kalziumkarbonates nicht erbringen, da die glühenden Gefäße durch den entstehenden Kohlensäuredruck in der Regel nach kurzer Zeit zersprengt wurden. Dabei beobachtete er jedoch, daß das zur Einbettung verwendete Kalkspatpulver zu einer festen kompakten Masse wurde, die marmorähnliche Beschaffenheit zeigte. Besonders gut glückte der Versuch an künstlich gefälltem, sehr feinkörnigem Kalkspatpulver. Er füllte den kohlensauren Kalk in eine Platinhülse, brachte ihn in eine Porzellanröhre, verschloß möglichst luftdicht und setzte das Ganze 3—5 Stunden „halber Rotglut" aus. Das Pulver des reinen gefällten kohlensauren Kalkes füllte die Platinhülse nach dieser Behandlung nicht mehr voll aus, hatte aber die Form des Gefäßes, in das es gestampft worden war, behalten. Auf Bruchflächen zeigte es „die schönste kristallinische Struktur" mit lebhaft glänzenden, das Licht stark reflektierenden Kristallflächen. Trotz des starken Kohlensäureverlustes (11—17 Proz.) ließen sich unter dem Mikroskop 40 bis $90 \cdot 10^{-4}$ cm große Kalkspatkörnchen nachweisen, während der Korndurchmesser im Pulver nur 3 bis $5 \cdot 10^{-4}$ cm betragen hatte. Becker gibt an, daß die so ge-

wonnenen Produkte von einem natürlichen, feinkörnigen Marmor nicht zu unterscheiden waren. Zum gleichen Resultat gelangten F. Rinne und H. Boeke (15). Isländer Doppelspat wurde in einer Achatschale gepulvert und unter 6000 kg/cm² Druck in zylindrische Platten von 1,5 cm Durchmesser und 0,5 cm Höhe gepreßt. Die Preßstücke wurden in eiserner Bombe elektrisch eine halbe Stunde lang bis zu 1200° erhitzt. Der in der Bombe herrschende Kohlensäuredruck hatte während des Experiments bis 65 Atm. betragen. An der Basis der Preßstücke war bereits Schmelzung eingetreten, die oberen Teile, wo die Wärmeausstrahlung am größten war, blieben unverändert. Merkliche Zersetzung hatte nicht stattgefunden. In den mittleren Partien war eine Strukturänderung eingetreten. Dünnschliffe der Präparate vor dem Erhitzen zeigten Brecciengefüge: ca. $2 \cdot 10^{-2}$ cm große Stücke waren in feinkörnige Grundmasse eingebettet. Nach dem Erhitzen zeigte die Mitte des Preßstückes im Dünnschliff Kalkspatkörner von (im ganzen) gleichförmiger Größe mit durchschnittlichem Durchmesser von $1 \cdot 10^{-2}$ cm[1]). Die Verfasser konnten durch die mikroskopische Untersuchung nachweisen, daß die Mittelpartie des Preßstückes sich schon dem Aussehen nach von den geschmolzenen Partien des unteren Teiles unterschied. Ähnlich verhielt sich schwachgelblicher lithographischer Kalkschiefer von Solnhofen. Der Rinne-Boekesche Versuch ist wegen der genaueren Untersuchung des erzeugten Produktes noch beweiskräftiger als Beckers Experimente. Dagegen ist es wichtig, daß Becker schon bei sehr niedrigen Temperaturen Sammelkristallisation erhalten hatte, während bei Rinne-Boeke Schmelztemperatur immerhin nahe erreicht war.

Wie Kalkspatpulver verhält sich fein gepulvertes Wolframoxyd (WO_3) beim längeren Erhitzen auf ca. 1400°. Es geht dabei aus Körnern von 10^{-4} bis 10^{-5} cm Durchmesser in Kristallpartikel von ca. $1 \cdot 10^{-2}$ cm Durchmesser über. Der Schmelzpunkt von WO_3 liegt so hoch, daß es mir nicht gelang, es im offenen Lichtbogen zu sintern.

Die Sammelkristallisation mag bei Nichtmetallen langsamer verlaufen als bei Metallen. Es dürfte ihr jedoch bei den in der Natur vorkommenden sehr langen Versuchsdauern ein viel größeres Anwendungsgebiet zukommen, als man aus den schwierigen Laboratoriumsversuchen annehmen möchte. So wird die weitverbreitete Erscheinung, daß sedimentäre feinkörnige Kalklager in der Nähe später eingedrungener

---

1) Messung nach der von Rinne und Boeke veröffentlichten Dünnschliffaufnahme.

Magmenmassen marmorisiert sind, auf diese Weise erklärbar sein. Seitdem es durch die röntgenometrische Methode Debye-Scherrers möglich ist, die Atomanordnung in hochdispersen bis kolloidalen Substanzen festzustellen, erscheinen viele Vorgänge als Sammelkristallisation, die vorher als Umwandlung einer amorphen in eine kristalline Modifikation aufgefaßt wurden. So ist z. B. der früher als amorpher Kohlenstoff aufgefaßte Ruß nur hochdisperser Graphit. Da auch das nach fast völliger Abgabe des Sauerstoffs und Wasserstoffs aus pflanzlichen Stoffen entstehende Material (Anthrazit) aus sehr kleinen Graphitteilchen aufgebaut ist (23), so sind die Graphitlager im körnigen Kalk vermutlich in gleicher Weise durch Sammelkristallisation entstanden wie der umgebende Marmor aus ehemals feinkörnigen Kalksedimenten.

Bezüglich der Entstehung des Gletscherkorns aus den Schneekriställchen ist eine einheitliche Auffassung wohl noch nicht erzielt. Man hat auch hier schon versucht, das Prinzip der Sammelkristallisation wahrscheinlich zu machen (16).

VI. Sammelkristallisation im Dampf und in gesättigter Lösung.

Hierher gehört die in der analytischen Chemie wohlbekannte Tatsache, daß viele feste Körper durch das Filter gehen, wenn sie frisch gefällt sind, daß der Niederschlag jedoch leicht von der Flüssigkeit durch Filtrieren getrennt werden kann, wenn er längere Zeit in der Flüssigkeit gestanden hat. Die Erscheinung zeigt, daß sehr feinkörnige Niederschläge bestrebt sind, grobkörniger zu werden. Nach der gewöhnlichen Beschaffenheit der Filter dürften Teilchen, die noch durchgelassen werden, unter 10^{-4} cm Durchmesser haben.

Als Erklärung hierfür wird meistens die Curiesche Überlegung angegeben, daß ein grobkörniger Niederschlag eine geringere Oberflächenenergie und daher geringere Löslichkeit besitzt als ein feinkörniger. Die einschlägigen Verhältnisse wurden experimentell eingehend von Hulett (17) geprüft. Er stellte wässerige Lösungen von Gips in Berührung mit großen Gipsplatten her und fand, daß Gleichgewicht eintrat, wenn die Konzentration auf 15,33 Millimol pro Liter gestiegen war. Wurde nun sehr feines, in einem Achatmörser zerriebenes Gipspulver der gesättigten Lösung zugesetzt, so stieg die Konzentration zunächst beträchtlich an. In einem Fall wurden 18,2 Millimol pro Liter erreicht. Diese abnorm hohe Löslichkeit nahm erst rasch, dann langsamer wieder ab, nach 168 Stunden war die Konzentration wieder 15,33 Millimol. Ein völlig analog ausgeführter Versuch mit sehr fein zerriebenem Baryt ergab einen plötzlichen Anstieg

der Sättigungskonzentration um 80 Proz., der genau wie bei Gips nach längerer Zeit wieder auf den Normalbetrag zurückging. Die Korngröße des gepulverten Gipses betrug nach Messungen mit dem Okularmikrometer 2 bis $4 \cdot 10^{-5}$ cm, bei Baryt $1 \cdot 10^{-5}$ cm. Die letzte Größe dürfte als Resultat von Okularbeobachtungen ziemlich unsicher sein, während das Experiment mit dem Gipspulver im Zusammenhalt mit den Beobachtungen von Mylius und Wrochem (18) etwas zweifelhaft ist. Die letzteren fanden, daß außer dem mit Gips isomorphen monoklinen α-Dihydrat noch ein rhombisches β-Dihydrat existiert, in welches das α-Dihydrat bei längerer Berührung mit der konzentrierten Lösung übergeht. Die Löslichkeit dieses letzteren ist um ca. 30 Proz. geringer als die des α-Dihydrates. Es ist nicht ausgeschlossen, daß beim Schütteln des sehr feinen α-Dihydratpulvers sich die Sättigungskonzentration desselben einstellte, die dann allmählich mit der spontanen Entstehung von β-Dihydratkeimen in die Sättigungskonzentration des β-Dihydrats überging. Für eine wirkliche Sammelkristallisation spricht der Umstand, daß die filtrierte übersättigte Lösung mehrere Tage konstant blieb, eine etwaige spontane Bildung von β-Dihydratteilen also nicht vorlag. In der nicht filtrierten, auf die Konzentration von 15,33 Millimol zurückgegangenen Lösung hatten die kleinsten Teilchen einen Durchmesser von $2 \cdot 10^{-4}$ cm. Aber der Schluß Huletts, daß der Durchmesser von $2 \cdot 10^{-4}$ cm jene Teilchengröße angebe, bei der die Konzentrationserhöhung gegenüber dem unendlich großen Kristall unmerklich werde, scheint nicht zwingend. Wenn wirklich eine eben noch existenzfähige Größengrenze existiert, so werden alle darüber liegenden Teilchen bei der Erreichung des endgültigen Gleichgewichtes um ebensoviel gewachsen sein, als die unter der Grenze befindlichen Teilchen Substanz an die Lösung abgegeben haben.

Auch in der Lösung scheint die Erhöhung der Temperatur das Überdestillieren von kleineren nach größeren Partikeln zu beschleunigen, so daß auf diesem Wege auch von schwerer löslichen Substanzen Kristalle erhalten werden können. G. Friedel und E. Sarasin (19) brachten sehr feine Karbonatniederschläge mit $CaCl_2$-haltiger Lösung in eine Erhitzungsbombe und hielten die Temperatur 10 Stunden lang auf 500°. Nach dem Öffnen der Bombe fanden sich Calcitrhomboeder von mehreren Millimetern Durchmesser.

Analog verläuft der Vorgang bei Pulverpartikeln in ihrem Dampfe. Es lassen sich experimentelle Anordnungen treffen, welche die Erscheinung schon bei relativ kurzer Versuchsdauer sichtbar machen. In 15 cm lange Glasröhren werden ungefähr 3 cm hoch größere einheitliche

Schwefelkristalle gebracht. Hierauf wird das Glasrohr evakuiert und zugeschmolzen. Setzt man nun den mit Schwefel gefüllten Teil des Röhrchens in ein Bad von ungefähr 90° (um unter dem Umwandlungspunkt von 97,6° zu bleiben) und kühlt den oberen Teil des Rohres auf ca. 15°, so entsteht an der Kühlstelle ein sehr feiner hellgelber Anflug. Wird die vorbereitete Röhre einige Zeit der ganzen Länge nach unter gleichmäßiger Temperatur gehalten, so verschwindet der Anflug, indem das überdestillierte Material isotherm nach den größeren Kristallen zurückdestilliert. Der Versuch ist insofern schwierig, als kryptokristalline Anflüge von Schwefel auf diese Art nur in sehr seltenen Fällen herauskommen. In der Regel setzt sich der Beschlag aus mikroskopisch kleinen Tröpfchen flüssigen Schwefels zusammen, die beliebig weit unterkühlt und oft tagelang in diesem metastabilen Zustand gehalten werden können. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, stellte ich den gleichen Versuch mit Kampferkristallen an. Die Abkühlung muß hierbei ziemlich kräftig sein, da das Sublimat von Kampfer dazu neigt, sofort grobkristallin anzuschießen. Auch wurde hier nicht Zurückkristallisieren nach den in der Spitze der Röhre befindlichen großen Kampferkristallen beobachtet, sondern die Sammelkristallisation vollzog sich an der Kühlstelle selbst. Der zunächst sehr fein kristalline Anflug ging nach einigen Tagen in eisblumenähnliches grobkristallines Gefüge über.

Es dürfte also experimentell bewiesen sein, daß auch in der Lösung und im gesättigten Dampf die größeren Partikel auf Kosten der kleineren wachsen können. Dagegen sind die Angaben über die Korngröße, bei der die Erscheinung merklich wird, wohl durchgehends zu hoch.

VII. Thermodynamische Theorie der Sammelkristallisation.

Zur Erklärung der geschilderten Vorgänge wird in der Regel angenommen, daß jede freie Oberfläche eines Körpers pro cm² eine bestimmte Oberflächenenergie enthält. Man kann sich dieselbe vorstellen als die Arbeit, welche notwendig ist, um die in der Oberfläche liegenden Teilchen entgegen der Anziehungskraft aller übrigen Teilchen aus dem Inneren des Körpers nach der Grenzfläche zu befördern. Diese Vorstellung bezieht sich zunächst auf flüssige und amorphe Körper verschiedenster Viskosität. Bei anisotropen Substanzen, in denen die Atome in Raumgittern geordnet sind, wird die nach dem Körperinnern gerichtete Anziehungskraft von der Richtung abhängig und dementsprechend auch die Arbeit verschieden, die zur Bildung kristallographisch verschieden geneigter Oberflächen notwendig ist. Zunächst

betrachten wir einen Körper einfacher Kristallform. In diesem Fall sind alle Oberflächenstücke kristallographisch gleichberechtigt und besitzen sonach gleiche spezifische Oberflächenenergie.

Sei nun r die Länge einer bestimmten Kristallkante, das Volumen eines Kristallkörnchens der angenommenen Form $= vr^3$, die Oberfläche $= ur^2$, die Innenenergie pro $cm^3 = i$ und die Oberflächenenergie pro $cm^2 = \gamma$, dann ist die gesamte in dem Körnchen von der Kantenlänge r enthaltene Energie

$$E_r = ivr^3 + \gamma ur^2. \qquad (1)$$

Ist weiter g das spezifische Gewicht des Kristalls, M das auf die Lösung bezogene Gramm-Mol, so ist $\frac{M}{g}$ das Molvolumen und $\frac{M}{gvr^3}$ die Zahl der in einem Mol enthaltenen Kristallkörner. Die gesamte in einem Mol befindliche Energie ist dann

$$\mu_r = i\frac{M}{g} + \gamma\frac{M}{g}\frac{1}{vr^3}ur^2 \text{ oder, } \frac{u}{v} = k \text{ gesetzt,}$$

$$\mu_r = i\frac{M}{g} + \gamma k\frac{M}{gr}. \qquad (2)$$

Für Körner mit der Kantenlänge $r = \infty$ wird

$$\mu_\infty = i\frac{M}{g}. \qquad (3)$$

Die Differenz $\mu_r - \mu_\infty$ ist nun offenbar gleich der Arbeit, die aufgewendet werden muß, um ein Mol von unendlich großer bis zu der Kantenlänge r entsprechenden Korngröße zu pulvern.

Sind nun die sehr großen Körner mit der Konzentration c_∞ im Gleichgewicht, so ergibt sich nach den Gleichgewichtsbedingungen der Thermodynamik für die in Berührung mit der Korngröße r gesättigte Lösung eine Konzentration c_1, deren im Mol enthaltene osmotische Arbeit gegenüber c_∞ um den Differenzbetrag gewachsen ist. Die osmotischen Arbeiten lassen sich für den Fall verdünnter Lösungen näherungsweise aus der Beziehung

$RT = \frac{p}{c}$, ($p =$ osmotischer Druck, $T =$ absolute Temperatur, $R =$ Gaskonstante) darstellen. Also

$$RT\ln c_1 = RT\ln c_\infty + \gamma k\frac{M}{gr} \text{ oder}$$

$$c_1 = c_\infty \cdot e^{\frac{\gamma k}{RT}\frac{M}{gr}} \qquad (4)$$

J. J. P. Valeton (20) zeichnete auf Grund dieser Verhältnisse das Diagramm (Fig. 7) unter Einsetzung der beiden von Hulett (17) ge-

fundenen Wertepaare für die Korngröße $2 \cdot 10^{-8}$ und $0{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm und die entsprechenden Konzentrationen von 15,33 und 18,2 Millimol pro Liter. Die Sicherheit dieser Werte ist im Vorausgehenden bereits diskutiert. Ersichtlich läßt sich der Vorgang der Sammelkristallisation an Hand dieses Diagramms gut erklären. Sind Gipskörner mit sehr verschiedenen, aber durchgehends über $2 \cdot 10^{-4}$ cm großen Radien in einer 15,33 Millimol pro Liter haltigen Lösung, so besteht praktisch Gleichgewicht. Sind aber außerdem noch kleinere Teilchen vorhanden, so werden dieselben gelöst, die Konzentration steigt über 15,33 und

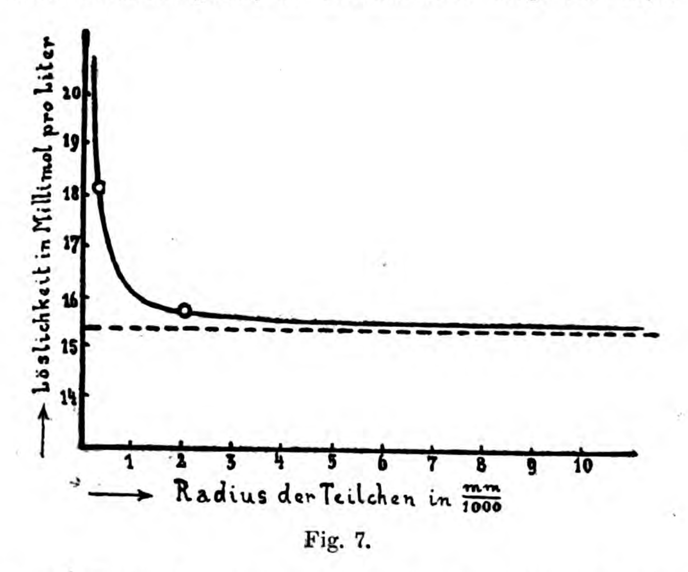


Fig. 7.

die größeren Partikel wachsen in der für sie übersättigten Lösung bis zur völligen Aufzehrung der kleineren.

Für Gips konnte Hulett die Konzentration von 18,2 Millimol pro Liter nicht überschreiten, auch wenn durch Vermischen mit Quarzpulver die Korngröße noch heruntergesetzt wurde. Für Schwerspatpulver wurde eine solche Grenze nicht erreicht.

Gegenüber diesen Ergebnissen entsteht die Frage, ob die von Valeton gezeichnete Kurve links von $2 \cdot 10^{-4}$ wenigstens dem Sinne nach den Tatsachen entspricht. Die in der Formel wichtige Größe γ ist definitionsgemäß gleich der Arbeit die gegen die Gesamtanziehung der Körperteilchen bei der Bildung der Oberfläche geleistet wird. Sie war als eine von den Dimensionen der Partikel unabhängige Konstante eingeführt worden auf Grund der von Ostwald (21) angestellten Über-

legungen. In der Ostwaldschen Fig. 8 liegt das Teilchen P in der Oberfläche. Der auf das Körperchen ausgeübte Binnendruck wird nun wegen der praktisch begrenzten Reichweite der Molekülanziehungskräfte bloß von den innerhalb des Kreises $W_1 W_2$ liegenden Flüssigkeitsteilchen erzeugt. Ersichtlich wird γ unabhängig von den Dimensionen des Körpers, solange der Radius von $W_1 W_2$ ihnen gegenüber als sehr klein angenommen werden kann. γ muß jedoch kleiner werden, wenn das Verhältnis des Radius von $W_1 W_2$ zu den Abmessungen des Körpers merkliche Werte erreicht. In dem Valetonschen Diagramm Fig. 7 ist sonach auch thermodynamisch das links von $2 \cdot 10^{-4}$ liegende Kurvenstück unsicher.

Weitere Aufschlüsse sind von den Löslichkeitsbestimmungen in diesem Gebiete schon deshalb nicht zu erwarten, weil die mikrosko-

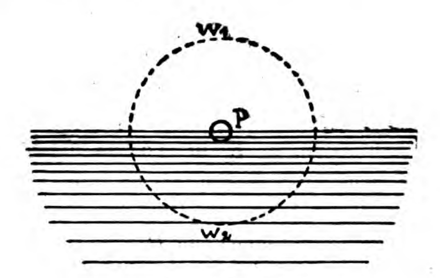


Fig. 8.

pische Messung der Korndurchmesser unmöglich wird. Wenigstens qualitativ ist ein Einblick auf ganz anderem experimentellem Wege zu erreichen. Ostwald (21) leitet für einen kugeligen Körper mit dem Radius r ab, daß der durch die Spannung des Oberflächenhäutchens ausgeübte Binnendruck $p = \frac{2\gamma}{r}$ beträgt. Für sehr kleine Teilchen müßten auf diese Weise merkliche Kompressionen entstehen. Nach der Debye-Scherrerschen röntgenometrischen Methode können nun die Raumgitterkonstanten auch sehr hochdisperser Teilchen gemessen und der durchschnittliche Korndurchmesser geschätzt werden. Der erwartete Erfolg tritt an den bis jetzt vorliegenden Resultaten nicht hervor. So fand Kyropoulos (22) an gealtertem Kieselsäuregel mit offenbar sehr kleinem Korndurchmesser die für Tridymit charakteristische Anordnung der Atome. Veränderung der Gitterkonstanten wurde nicht bemerkt. Besonders hochdispers war wohl der von Debye und

Scherrer (23) untersuchte Ruß, der durch Verbrennen sehr verschiedener Substanzen hergestellt wurde. Die Banden des Röntgenphotogramms entsprechen nahezu den für Graphitpulver erhaltenen. Nach Angaben der Verfasser sind Abweichungen vorhanden, denen Dichteänderungen bis zu 10 Proz. entsprechen würden. Soviel aus dem beigegebenen Diagramm zu ersehen ist, liegen die Fehler jedoch nicht gleichsinnig und dürften demnach wohl auf andere Umstände zurückzuführen sein.

VIII. Das molekulare Feld als Ursache der Sammelkristallisation.

Durch die Experimente Othmers (24) ist deutlich geworden, daß ein eigentliches metastabiles Gebiet überkalteter Schmelzen nicht existiert, d. h. es gibt keine unterhalb des Schmelzpunktes liegende Temperatur, in der spontane Keimbildung von vornherein ausgeschlossen ist, nur die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein Keim in der Zeiteinheit bildet, wird sehr gering. Dies Resultat dürfte auch auf Lösungen anwendbar sein. Daß nun in solchen Lösungen mit geringen Übersättigungen ein wachstumsfähiger Keim spontan entstehe, ist nach den durch die Formel 4 gegebenen Verhältnissen nur möglich, wenn der Keim in statu nascendi sogleich die Größe besitzt, welche mit der gegebenen Konzentration mindestens im Gleichgewicht ist. Johnsen (25) hat unter Einsetzung eines aus den Hulettschen Messungen für Gips abgeleiteten mittleren Wertes der Oberflächenenergie die minimal zulässige Grenze eines Keims für eine um 13 Proz. übersättigte Natriumchloratlösung bestimmt und fand die Kantenlänge einer solchen, in Würfelform angenommenen Partikel gleich 10^{-4} cm. Wenn eine solche Lösung spontan kristallisiert (was immerhin vorkommt), so müßten sich also ohne vorausgehende geringere Partikelgröße die Atome eines 10^{-12} cm^3 großen Kristallvolumens zufällig zusammengefunden haben. Da nun die Atomabstände höchstens $5 \cdot 10^{-8}$ cm betragen, so wären dies $8 \cdot 10^9$ Atome. Ein zufälliges, geordnetes Zusammentreten so vieler Einzelpartikel ist kaum vorstellbar. Johnsen fand die Größe dieses Würfels in Übereinstimmung mit der von Ostwald gemessenen Impfschwelle (Minimalbetrag der noch impfend wirksamen Substanz), Ostwald (26) hatte einen Tropfen sehr verdünnter Lösung in einer Platinöse eingedampft und die Impffähigkeit des so präparierten Drahtes untersucht. Johnsens Rechnung stimmt nun mit der von Ostwald gefundenen Impfschwelle nur unter der Annahme überein, daß sich am Platindraht beim Verdunsten des Tropfens ein einziger $NaClO_3$-Würfel

gebildet habe, was nach den sonstigen Erfahrungen über Kristallisation vermutlich auch in erster Annäherung nicht der Fall war.

Diese Widersprüche unterstützen nun neuere Vorstellungen.

Im Zusammenhalt mit den anderen Erfahrungen über Wachstum und Lösung der Kristalle ergibt sich, daß die Kräfte, die ein Atom in den Knotenpunkten des bezüglichen Raumgitters festhalten oder bei geringer Entfernung hieraus wieder in die Ruhelagen zurücktreiben, abwärts von einer bestimmten Grenzgröße oder bei der Störung des Gitters durch Dehnen oder Verbiegen geringer werden. Deshalb werden die Atome eines verdrückten Kristalls von dem intakt gebliebenen Kristall bei direkter Berührung in das normal gebliebene Raumgitter

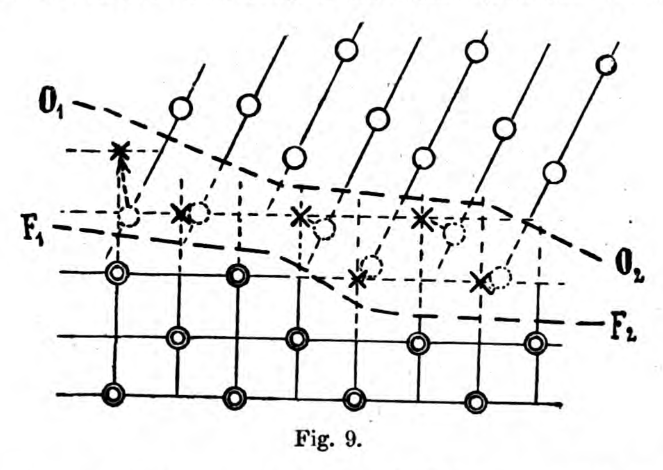


Fig. 9.

aufgenommen, auch wenn der aufzehrende Kristall geringere Dimensionen besitzt. In Fig. 9 sind die mit zwei Kreisen umfaßten Gitterknoten Ruhelagen der Atome des normal gebliebenen Kristallkornes. $F_1 F_2$ sei die Grenzfläche, in der eine solche Partikel an eine im übrigen gleiche, aber längs der Gleitflächen verdrückte Partikel angrenzt. Die von dem normalen Kristall ausgehenden Kräfte zwingen nun die Atome des angrenzenden gestörten Kristalls in die dem normalen Raumgitter entsprechenden Lagen hinein. Die Grenze $F_1 F_2$ hat sich nach einer gewissen Zeit bis $O_1 O_2$ vorgeschoben. Die mit punktierten Kreisen umfaßten Ruhelagen der Atome des gestörten Kristalls sind in die mit Kreuzen bezeichneten Lagen gezogen worden.

Analog vollzieht sich der Vorgang, wenn statt des gestörten Kristalls ein gegenüber dem aufzehrenden Teilchen gedrehtes Raumgitter mit geringeren Dimensionen vorhanden ist.

Befinden sich verschieden große Teilchen in ihrer Lösung oder ihrem Dampfe, so werden gleichzeitig Atome aus dem Dampf (oder aus der Lösung) von dem molekularen Feld des Kristalls erfaßt, während andere bereits an dem Partikel haftende Atome durch die thermische Bewegung aus dem Felde des Kristalles in die Lösung oder in den Dampf hinausgestoßen werden. Die Zahl der pro Zeit- und Oberflächeneinheit zu- und weggeführten Atome ist außer von der Konzentration des Atoms in der Lösung von der Stärke des an der Kristalloberfläche herrschenden Feldes in der Weise abhängig, daß die Zahl der zugeführten Partikel mit der Intensität des Feldes wächst, die Zahl der weggeführten abnimmt. Gleichheit der zugeführten und weggeführten Partikel tritt für ein Kristallkorn so geringer Ausdehnung, daß das Oberflächenfeld dadurch bereits geringer geworden ist, demnach erst bei höherer Konzentration ein. In welchem Maße die zugehörige Sättigungskonzentration mit abnehmender Atomzahl der Partikel wächst, läßt sich nicht angeben. Jedenfalls ist die Konzentrationszunahme geringer, als dies Gleichung 4 fordert. Außerdem darf man wohl annehmen, daß der Schwellenwert merklicher Konzentrationszunahme erst bei sehr viel geringeren Abmessungen erreicht wird als dies aus den Hulettschen, Ostwaldschen Messungen und der Johnsenschen Untersuchung hervorzugehen scheint.

Von besonderer Bedeutung ist noch der Umstand, daß auch der modifizierte Ansatz für die mit sehr kleinen Partikeln im Gleichgewicht befindliche Konzentration nur als Durchschnittsformel für viele Partikel und ausgedehnte Zeiten gilt. Für größere Partikel sind die Abweichungen von der Durchschnittsformel gering. Für sehr kleine werden die Fehler pro Zeiteinheit und Einzelpartikel immer größer, so daß das Schicksal des einzelnen Kristallkörnchens in abgegrenzter Zeit auch durch den modifizierten Ansatz nicht mehr bestimmt ist.

Für sehr viele Partikel ist die zugehörige Sättigungskonzentration wohl durch die als einheitlich angenommene Partikelgröße der in der Lösung befindlichen Kristallkörner bestimmt. Aber für das einzelne Korn ist deshalb die Möglichkeit, auch bei Konzentrationen zu wachsen, die seinen Dimensionen nach zu klein sind, nicht ausgeschlossen, wenngleich die Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses mit abnehmender Konzentration abnimmt. Wir gelangen hierdurch zu einer Vorstellung der spontanen Keimbildumg, die einerseits Othmers experimentellen Daten gerecht wird, andrerseits die bei der spontanen Keimbildung sich ergebende unwahrscheinliche Forderung von Zufallsbildungen sehr vielatomiger Kristallkeime umgeht.

Zahlenmäßig lassen sich die bekannt gewordenen Beispiele für Sammelkristallisation nur zur Schätzung des Schwellenwertes ausnützen, von welchem an die Abnahme der auf das Atom ausgeübten Anziehungskräfte merklich wird. Beim wachsenden Wolframdraht steht eine Kristallfläche von ungefähr $625 \cdot 10^{-8}$ cm² einem vermutlich kugelförmigen Teilchen von $1 \cdot 10^{-10}$ cm² Querschnitt gegenüber. Bei den auskristallisierenden Silbersolen besitzen die zu größeren Komplexen zusammentretenden Teilchen einen Querschnitt von ungefähr $3 \cdot 10^{-11}$ cm².

Die gewalzten Metalle lassen eine Größenbestimmung der nahezu in Ordnung gebliebenen und für die neueinsetzende Kristallisation als Zentren dienenden Raumgittterpartien nicht zu.

Bei den Nichtmetallen sind die Korngrößenmessungen im allgemeinen zweifelhaft. Die Untersuchungen am Gips dürften wegen der Möglichkeit einer während des Experimentes eingetretenen Modifikationsänderung auszuscheiden sein. Die zur Sammelkristallisation befähigten Körnchen von Baryt besitzen einen ungefähren Querschnitt von 10^{-10} cm².

Der Größenordnung nach stimmen diese Ergebnisse mit den übrigen kristallographischen Beobachtungen überein. Die geschilderten Verhältnisse müßten nämlich auch eine Verrundung der Ecken und Kanten gewachsener Kristalle herbeiführen. Genaue mikroskopische Untersuchungen ließen jedoch bei Metallen (Wolfram) und Nichtmetallen (Alaun, Hämin) Kanten und Ecken erkennen, die innerhalb der Auflösungsgrenzen des Mikroskopes also bis $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm vollkommen scharf schienen.

Einen gewissen Gegensatz hierzu bilden die von Grandjean (27) gemachten Beobachtungen. Nach Grandjean erfährt ein auf die feste Kristallfläche aufgesetzter Tropfen kristalliner Flüssigkeit auch über den Isotropiepunkt hinaus zwangsweise Parallelrichtung der Flüssigkeitsmoleküle durch das molekulare Feld des festen Kristalls. Die Wirkung erstreckt sich bis auf 10 μ Entfernung von der festen Kristalloberfläche. Vermutlich kommt die unerwartet große Reichweite dadurch zustande, daß die Moleküle der Flüssigkeit sich regelmäßig zum Felde des festen Kristalls orientieren und dieses selbst dadurch verstärkt wird.

Literatur.

1. Curie, Bull. soc. minér. **VIII**, 145, 1885.
2. G. Wulff, Zeitschr. f. Krist. **34**, 512, 1901.
3. J. W. Gibbs, Thermodynamische Studien, übers. Ostwald 1892.
4. A. Ritzel, Zeitschr. f. Krist. **49**, 152, 1911.

5. F. Becke, Min.-petr. Mitt. **5**, 457, 1883; **6**, 273, 1885; **7**, 200 1885; **8**, 239, 1886; **11**, 349, 1890; N. Jahrb. f. Min. **26**, 403, 1907.
6. A. Johnsen, Auflösung und Wachstum der Kristalle, Vortrag, Leipzig 1910.
7. R. Gross, Abh. d. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. **35**, IV, 163ff.
8. R. Gross und N. Blaßmann, N. Jahrb. f. Min. 1918, Heft 3.
9. Debye, Phys. Zeitschr. **18**, 483, 1917.
10. Schröter, Zeitschr. für Beleuchtungswesen **23**, 94, 1917.
11. Félix Robin, Journ. d. physique 1914, p. 37.
12. —, Bull. de la Soc. d'encouragement, août 1912.
13. —, Revue de métallurgie, juin 1913.
14. A. Becker, Tscherm. min.-petr. Mitt. N. F. **7**, 122, 1886.
15. F. Rinne und H. Boeke, Tscherm. min.-petr. Mitt. **17**. 393, 1908.
16. Emden, Über das Gletscherkorn, Zürich 1892.
17. Hulett, Zeitschr f. phys. Chemie **37**, 385, 1901.
18. Mylius und Wrochem, Wiss. Abh. d. phys.-techn. Reichsanstalt **3**, 495, 1900.
19. G. Friedel und E. Sarasin, Bull. soc. min. d. France **8**, 304, 1885.
20. J. J. P. Valeton, Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Kl. Leipzig **67**, 1, 1915.
21. Wilh. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., Leipzig 1909.
22. Kyropoulos, Zeitschr. f. anorg. allg. Chemie **99**, 3, 197, 1917.
23. P. Debye und P. Scherrer, Phys. Zeitschr. **18**, 291, 1917.
24. P. Othmer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **91**, 209, 1915.
25. Johnsen, Zentralbl. f. Min. 1917, S. 87.
26. Wilh. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie **22**, 289, 1897.
27. F. Grandjean, Comptes rend. d. l'Acad. d. sc. **164**, **11**, 341, 1917.
28. F. Cohen, Mitt. a. d. Mat. wiss. Ver. f. Neuvorpommern u. Rügen 1888, 52.

(Eingegangen 8. Oktober 1918.)

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

H. J. van der Bijl, Theoretical considerations concerning ionization and single-lined spectra. Phys. Rev. **10**, 546—556, 1917.

M. Ernst, Neue Untersuchungen über den Einfluß von Gasen auf den lichtelektrischen Effekt der Metalle. 28 S. Diss. Leipzig 1917.

A. L. Hughes, The emission of electrons in the selective and normal photoelectric effects. Phys. Rev. **10**, 490—494, 1917.

A. L. Hughes and **A. A. Dixon**, The ionizing potentials of gases. Phys. Rev. **10**, 495—514, 1917.

J. J. Nolan, The nature of the ions produced by the spraying of water. Proc. Roy. Soc. **94**, 112—136, 1918.

A. Righi, Sulla ionizzazione prodotta dai raggi X nel campo magnetico. Mem. di Bologna 1917.

A. Righi, Sur l'ionisation produite par les rayons X en champ magnétique. Ann. de phys. **8**, 159—186, 1917.

A. Righi, On the theory of magneto-ionisation. Nat. **100**, 224, 1917.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

E. Freda e **N. Mortara**, Sulla caratteristica dell' arco cantante nei regimi cui corrispondono diverse emissioni spettrali. Cim. **13**, 297—317, 1917.

C. E. Guye, Théorie de la rotation de la décharge électrique sous l'influence du champ magnétique. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 489—491, 1917.

L. Hartshorn, The discharge of gases under high pressures. Proc. Roy. Soc. **94**, 155—165, 1918.

V. Pieck, Über die Vorgänge im sogenannten Löschfunken. Ann. d. Phys. **54,** 197—244, 1917.

H. Salinger, Über die Äquipotentialflächen in der positiven Lichtsäule des Glimmstroms. Ann. d. Phys. **54,** 296—322, 1917.

E. H. Warner, The pressure increase in the corona. Phys. Rev. **10,** 483 bis 489, 1917.

H. Zickendraht, Courbes d'accouplement pour différentes longueurs d'étincelles. Arch. sc. phys. et nat. **39,** 442—443, 1915.

3. Elektrische Strahlen.

K. Birkeland, Les rayons corpusculaires du soleil qui pénètrent dans l'atmosphère terrestre, sont ils negatifs ou positifs? Arch. sc. phys. et nat. **41,** 22—37, 109—124, 1916.

C. E. Guye et **C. Lavanchy,** Vérification expérimentale de la formule de Lorentz-Einstein par les rayons cathodiques de grande vitesse. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 334—336, 1915.

E. Meyer et **H. Schüler,** Sur la formation des rayons cathodiques. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 472, 1917.

S. E. Ohlon, Das positive Ion als Träger der Lichtemission bei Kanalstrahlenfluoreszenz anorganischer Salze. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 9—15, 1918.

J. Stark, M. Görcke u. **M. Arndt,** Ermittlung des Trägers des kontinuierlichen Spektrums der Wasserstoff-Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **54,** 81 bis 110, 1917.

M. Wolfke, Sur un nouveau rayonnement secondaire des rayons canaux. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 467—468, 1917.

4. Die Ionen in Metallen.

B. Beckman, Über den Einfluß transversaler Magnetisierung auf den elektrischen Widerstand von Tellur. Ann. d. Phys. **54,** 182—196, 1917.

H. Greinacher et **H. A. Kraehenbühl,** Recherches sur des cellules de sélénium avec du courant alternatif. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 472—475, 1917.

C. W. Heaps, Resistance and magnetization. Phys. Rev. **10,** 366—367, 1917.

A. W. Smith, The reversal of the Hall effect in alloys. Phys. Rev. **10,** 358 bis 365, 1917.

S. Weber, Die Methode von Martin Knudsen zur Bestimmung des Verhältnisses von Wärmeleitung zur Elektrizitätsleitung der Metalle nebst einigen physikalischen Konstanten des Wolframs. Ann. d. Phys. **54,** 165—181, 1917.

5. Ionisation in Elektrolyten.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

J. Stock, Beiträge zur Kenntnis der elektrischen Endosmose. Krak. Anz. 1914, 95—106.

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

T. K. Chinmayan, Resonance radiation and quantum theory. Nat. **100,** 284 bis 285, 1917.

L. Flamm, Zum gegenwärtigen Stand der Quantentheorie. Phys. Zeitschr. **19,** 116—128, 1918.

J. Kunz, Détermination de la charge élémentaire d'électricité par les propriétés ferromagnétiques et le magnéton. Arch. sc. phys. et nat. **39,** 488 bis 493, 1915.

P. Lenard, Über Relativitätsprinzip, Äther, Gravitation. Jahrb. d. Rad. u. El. **15,** 117—136, 1918.

A. Piccard, A propos du magnéton, réponse à M. Jacob Kunz. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 278—283, 1915.

F. Reiche, Zur Quantentheorie des Paramagnetismus. Ann. d. Phys. **54,** 401—436, 1917.

A. Schidlof, Recherches récentes sur la charge de l'électron et sur la valeur du nombre d'Avogadro. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 339—340, 1915.

A. Schidlof et **I. Murzynowska,** La loi de chute d'une sphérule d'huile dans l'air et la charge de l'électron. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 386—399, 486 bis 504, 1915.

J. Stark, Erfahrung und Bohrsche Theorie der Wasserstoffspektren. Ann. d. Phys. **54,** 111—116, 1917.

A. Targonski, La question des sous-électrons; le mouvement brownien dans les gaz. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 340—342, 1915.

Th. Wereide, Maxwells Gleichungen und die Atomstrahlung. Ann. d. Phys. **54,** 323—324, 1917.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

K. Beck, L'énergie d'aimantation des cristaux de fer. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 461—465, 1917.

B. Cabrera et **M. Marguina,** Magnétochimie des composés du chrome; sulfate et nitrate chromiques. Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **15,** 199—209, 1917.

B. Cabrera et **E. Moles,** La magnétochimie des sels de cuivre et la théorie du magnéton. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 284—290, 1915.

P. E. Charbuliez, Über den Magnetisierungskoeffizienten von Kuprisalzen in sehr verdünnter Lösung. 55 S. Diss. Zürich 1917.

F. Erhardt, Die reversible magnetische Permeabilität bei hohen Frequenzen. Ann. d. Phys. **54,** 41—60, 1917.

L. O. Grondahl, Experimental evidence for the Parson magneton. Phys. Rev. **10,** 586—588, 1917.

R. Hadfield, C. Chéveneau and **Ch. Géneau,** A contribution to the study of the magnetic properties of manganese and of some special manganese steels. Proc. Roy. Soc. **94,** 65—87, 1917.

A. Piccard, Méthode de mesure pour la détermination de l'aimantation en

fonction de la température et du champ. Arch. sc. phys. et nat. **44**, 466, 1917.

A. Piccard et **O. Bonazzi**, Une mesure de la susceptibilité des gaz diamagnétiques. Arch. sc. phys. et nat. **39**, 446—450, 1915.

A. Piccard et **A. Carrard**, A. Calorimètre adiabatique. C. Calorimétrie des ferro-magnétiques. Arch. sc. phys. et nat. **39**, 450—451, 1915.

A. Piccard et **E. Charbuliez**, Une nouvelle méthode de mesure pour l'étude des corps paramagnétiques en solution très étendue. Arch. sc. phys. et nat. **40**, 342—344, 1915.

F. Reiche, Zur Quantentheorie des Paramagnetismus. Ann. d. Phys. **54**, 401—406, 1917.

G. F. Stradling, The introduction of the word „magneton". Nat. **100**, 224 bis 225, 1917.

F. Tank, Nachwirkungsstrom und dielektrischer Wechselstromverlust. Bemerkungen zur Arbeit des Herrn Ulfilas Meyer „Zur Theorie der dielektrischen Nachwirkung". Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 3—8, 1918.

A. Trümpler, Die Magnetisierungskoeffizienten der Kobaltosalze in wässeriger Lösung im Hinblick auf die Magnetonentheorie. 55 S. Diss. Zürich 1917.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

F. Conrad, Untersuchungen von Strahlungseigenschaften einzelner Lichtquellen mit Hilfe objektiver Photometrie. Ann. d. Phys. **54**, 357—400, 1917.

W. Gerlach, Kritisch-experimentelle Untersuchungen über absolute Strahlungsmessungen. Jahrb. d. Rad. u. El. **15**, 137—158, 1918.

A. Hagenbach, Une nouvelle loi de dispersion rotatoire des séries homologues. Arch. sc. phys. et nat. **39**, 443—447, 1915.

E. P. Hyde, **F. E. Cady** and **W. E. Forsythe**, Color temperature scales for tungsten and carbon. Phys. Rev. **10**, 395—411, 1917.

C. E. Mendenhall, A determination of the Planck radiation constant C_2. Phys. Rev. **10**, 515—524, 1917.

H. Senftleben u. **E. Benedict**, Über die optischen Konstanten und die Strahlungsgesetze der Kohle. Ann. d. Phys. **54**, 65—78, 1917.

J. F. Tristan et **G. Michand**, L'absorption des radiations ultraviolettes par l'iode et les dérivés iodés du méthane en dissolution dans l' alcool éthylique. Bull. soc. chim. **421**, 207—211, 1917.

A. G. Worthing, The true temperature scale of tungsten and its emissive powers at incandescent temperatures. Phys. Rev. **10**, 377—394, 1917.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

H. L. Howes and **D. T. Wilber**, The fluorescence of four double nitrates. Phys. Rev. **10**, 348—357, 1917.

P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. 1. Teil. Einleitung; Gang der Untersuchung; Theorie. Sitzber. Heidelb Akad. 1917, 5. Abh., 45 S.
P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. 2. Teil. Messungen der Ausleuchtung und Tilgung. Sitzber. Heidelb. Akad. 1917, 7. Abh., 33 S.
S. E. Ohlon, Das positive Ion als Träger der Lichtemission bei Kanalstrahlenfluoreszenz anorganischer Salze. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 9—15, 1918.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

H. J. van der Bijl, Theoretical considerations concerning ionization and single-lined spectra. Phys. Rev. **10,** 546—556, 1917.
M. Born, Über die Zerstreuung des Lichtes in H_2, O_2 und N_2. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 16—32, 1918.
A. de Gramont, Recherches sur le spectre de lignes du titane et sur ses applications. C. R. **166,** 94—99, 1918.
A. Hagenbach et **E. Frey,** Recherches spectroscopiques sur la décharge annulaire sans électrode produite par des oscillations électriques. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 470—471, 1917.
T. Heurlinger, Über die Struktur einer Klasse von Bandenspektren. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **12,** Nr. 4, 1917.
A. M. Johanson, Eine neue Formel für Berechnung von Serien in Linienspektren. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **12,** Nr. 6, 1917.
K. W. Meißner, Sur les régularités présentées par le spectre du néon. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 475, 1917.
Ch. F. Meyer, The wave-length of light from the spark which excites fluorescence in nitrogen. Phys. Rev. **10,** 575—579, 1917.
S. E. Ohlon, Das positive Ion als Träger der Lichtmission bei Kanalstrahlenfluoreszenz anorganischer Salze. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 9—15, 1918.
P. de Rubies, Nouvelles raies du cuivre et de l'argent dans le spectre de l'arc. Ann. Soc. Esp. Ph. Ch. **15,** 215—222, 1917.
C. Sañudo, Nouvelles raies spectrales de l'argent. Soc. Esp. Ph. Ch. **15,** 222 bis 230, 1917.
J. Stark, Erfahrung und Bohrsche Theorie der Wasserstoffspektren. Ann. d. Phys. **54,** 111—116, 1917.
J. Stark, M. Görcke u. **M. Arndt,** Ermittlung des Trägers des kontinuierlichen Spektruns der Wasserstoff-Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **54,** 81 bis 110, 1917.
R. J. Strutt, Duration of luminosity of electric discharge in gases and vapours: Further studies. Proc. Roy. Soc. **94,** 88—99, 1917.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

C. Bergholm, Langevins teori för elektrisk dubbelbrytning tillämpad på binära vätsneblandningar. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **12,** Nr. 3, 1917.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

H. St. Allen, Characteristic frequency and atomic number. Proc. Roy. Soc. **94,** 100—111, 1917.

C. S. Brainin, An experimental investigation of the total emission of *X*-rays from certain metals. Phys. Rev. **10,** 461—472, 1917.

J. Brentano, Recherches spectrales sur les rayons Röntgen. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 469—470, 1917.

P. Cermak, Zur Frage der Erzeugung möglichst harter Röntgenstrahlen. Die Naturwiss. **6,** 139—142, 1918.

P. Debye u. **P. Scherrer,** Über die Konstitution von Graphit und amorpher Kohle. Gött. Nachr. 1917, S. 180—188.

R. Glocker, Absorptionsgesetze für Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **19,** 66 bis 72, 1918.

H. Guilleminot, Dosimétrie et *X*-radiothérapie: Choix du rayonnement optimum. C. R. **165,** 672—674, 1917.

H. Guilleminot, Nouvel appareil fluorométrique pour les dosage des rayons *X*. C. R. **165,** 701—703, 1917.

M. Lang, Untersuchungen über die Absorption harter Röntgenstrahlen in Gasen. 41 S. Frankfurt a. M. 1917.

A. Muller, Tube à rayons *X* pour recherches de laboratoire. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 89—92, 1917.

P. T. Weeks, A determination of the efficiency of production of *X*-rays. Phys. Rev. **10,** 564—574, 1917.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. St. Allen, Characteristic frequency and atomic number. Proc. Roy. Soc. **94,** 100—111, 1917.

C. Chéneveau, Sur une relation entre les propriétés réfractives et la constitution chimique des corps gras. C. R. **165,** 1060—1062, 1917.

G. Ciamician e **M. Padoa,** Considerazioni sulla natura dell' affinità chimica e della valenza degli atomi. Lincei Rend. **26,** 165—173, 1917.

A. C. Crehore, Theory of crystal structure, with application to twenty crystals belonging to the cubic or isomeric system. Phys. Rev. **10,** 432 bis 460, 1917.

P. Debye, Der erste Elektronenring der Atome. Gött. Nachr. 1917, 236 bis 239.

A. Hartmann, Sur un modèle de l'atome du lithium. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 463—464, 1917.

I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Liquids. Chem. News **116,** 252—256, 261—263, 274 bis 276, 287—288, 300—304, 316—317, 1917; **117,** 2—5, 16—18, 29—32, 1918.

O. Lehmann, Die Hauptsätze der Lehre von den flüssigen Kristallen. Phys. Ztschr. **19,** 73—80, 88—100, 1918.

P. Niggli, Kristallstruktur und Chemismus. Vierteljahrschr. Naturf. Ges. Zürich **62,** 242–274, 1917.

A. Perrier, Les orientations moléculaires en physique et en cristallographie. Esquisse sur une hypothèse féconde et ses conséquences. Arch. sc. phys. et nat. **45,** 73–99, 1918.

M. Sandoz, Rapports de la constitution des matières colorantes et leurs spectres d'absorption dans le spectre visible. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 495—496, 1917.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

R. J. Strutt, Duration of luminosity of electric discharge in gases and vapours: Further studies. Proc. Roy. Soc. **94,** 88—99, 1917.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

H. v. Euler u. **O. Svanberg,** Zur Kenntnis der Ionenwirkungen. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **6,** Nr. 14, 14 S., 1917.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

E. Baur, Über die Photolyse der Uranylsalze. Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. Zürich **62,** 201—206, 1917.

Ch. Ries, Neuere Forschungen über die Farbenempfindlichkeit des Selens. Zeitschr. f. Feinmech. **26,** 25–28, 34—37, 1918.

Ch. Ries, Photophorese und Lichtempfindlichkeit. Ztsch. f. Feinmech. **25,** 191–192, 201—202, 1917.

T. Swensson, On changes of potential in an oxidizing agent by ultra-violet light. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **6,** Nr. 12, 32 S., 1917.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

H. J. Folmer, A new electrometer, specially arranged for radioactivity investigations. Part II. Proc. Amsterdam **20,** 684—695, 1918.

H. Lachs, M. Nadratowska u. **L. Wertenstein,** Versuch zur Trennung isotoper Elemente mit Hilfe der fraktionierten Diffusion. C. R. Soc. des Sc. de Varsovie **9,** 670—672, 1917.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

A. Piccard, Origine de l'actinium. Arch. sc. phys. et nat. **44,** 466—467, 1917.

P. Zeeman, Some experiments on gravitation. The ratio of mass to weight for crystals and radioactive substances. Proc. Amsterdam **20,** 542—553, 1918.

20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

H. J. Folmer and **A. H. Blaauw,** Researches into the radioactivity of the lake of Rockanje. Proc. Amsterdam **20,** 714—735, 1918.

A. Gockel, Sur le rayonnement pénétrant. Arch. sc. phys. et nat. **40,** 344 bis 345, 1915.

V. F. Hess u. **W. Schmidt,** Über die Verteilung radioaktiver Gase in der freien Atmosphäre. Phys. Ztschr. **19,** 109—114, 1918.

P. Ludewig, Die durchdringende radioaktive Strahlung in der Atmosphäre. Die Naturwiss. **6,** 89—92, 101—103, 1918.

J. Olujic, Beiträge zur Messung der Radiumemanation in der Atmosphäre. Jahrb. d. Rad. u. El. **15,** 158—194, 1918.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

15. Band. Jahr 1918. Heft 4.

Die Rolle der Bildkraft in der Thermodynamik der Glühelektronen.

Von **M. v. Laue.**

Als wir es in zwei vorhergehenden Arbeiten[1]) unternahmen, die Theorie der Glühelektronen namentlich in thermodynamischer Beziehung begrifflich zu klären, blieb eine Frage noch ungelöst, nämlich die, welche Rolle die Bildkraft dabei spielt, die das einzelne Elektron von der leitenden Elektrodenfläche erfährt. Wir machten uns damals nur klar, daß diese von der Temperatur unabhängige, mit wachsendem Abstand von der Elektrode schnell abnehmende Anziehung gegenüber den anderen, mit wachsender Temperatur sehr schnell steigenden Kräften schließlich einmal zu vernachlässigen ist, und beschränkten deshalb die Gültigkeit unserer Formeln auf hinreichend hohe Temperaturen, und, soweit sie die Verteilung der Elektronen betrafen, auf hinreichenden Abstand von der Elektrode. Jetzt können wir erfreulicherweise zeigen, daß die Sorge um die Bildkraft und ihren Einfluß überflüssig war. Sobald die Raumladungen so groß sind, daß sie ein zeitlich unveränderliches Potential hervorrufen, — und diese Voraussetzung lag allen unseren Ausführungen zugrunde —, ist die Bildkraft in diesem Potential und der aus ihr abgeleiteten Feldstärke mit enthalten. Wir benutzen zum Beweise lediglich die unbestreitbare Tatsache, daß an ebenen oder schwach gekrümmten Elektroden dies Potential und infolgedessen

---

1) M. v. Laue, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **15**, 205 und 257, 1918. Dort ist leider Fig. 7 auf den Kopf gestellt und in den Gleichungen 39) und 40) auf S. 259 die Dimension in Zentimetern falsch angegeben; es muß $cm^{-\frac{3}{2}}$ heißen. Sachlich zu berichtigen ist eine Bemerkung in § 8 (Seite 251), derzufolge sich die Energie, die Gesamtladung und die Oberflächenspannung der dort betrachteten Oberflächenschichten nicht ändert, wenn die Elektronen zum Teil durch Gasmoleküle mit je einem negativen Elementarquantum als Ladung ersetzt werden. Das stimmt nur für die Gesamtladung und die Oberflächenspannung; zu der dort berechneten Energie tritt aber bei mehratmigen Gasen noch die Energie der Bewegungen innerhalb der Moleküle additiv hinzu.

auch die Dichte der Elektronen in Flächen, die zur Elektrode parallel sind, konstant ist.

Dann verläuft der Beweis einfach genug. Steht ein einzelnes Elektron einer leitenden Ebene im Abstande x gegenüber, so entstehen auf dieser induzierte Ladungen, welche nach außen wie eine positive Elementarladung ε wirken, die im Bildpunkte des Elektrons bezüglich dieser Ebene liegt. So findet man die Bildkraft

$$\frac{\varepsilon^2}{16\pi x^2}.$$

Liegt aber vor der leitenden Ebene eine ihr parallele dünne Schicht gleichmäßig, mit der Flächendichte N, verteilter Elektronen, so bilden deren Bildpunkte insgesamt eine ebensolche Schicht hinter jener Ebene, und zwischen der Ebene und der Schicht bildet sich ein elektrisches Feld aus, welches wenigstens in einigem Abstande von der Schicht homogen ist; die Feldstärke hat den Betrag $N\varepsilon$. Ohne uns auf den Verlauf des Feldes in größerer Nähe der Schicht einzulassen, schließen wir daraus, daß die Schicht pro Flächeneinheit die Anziehung $\frac{1}{2}(N\varepsilon)^2$ zur leitenden Fläche hin erfährt, daß also auf das einzelne Elektron im Mittel die Kraft $\frac{1}{2}N\varepsilon \cdot \varepsilon$ ausgeübt wird. Das ist aber dieselbe Kraft, welche sich aus dem Potential der Schicht berechnet, wenn man bedenkt, daß innerhalb der Schicht die mittlere Feldstärke vom erwähnten Betrage $N\varepsilon$ auf Null sinkt. Von einer noch hinzutretenden Bildkraft ist nicht die Rede.

Wir haben soeben die Verteilung der Elektronen über die Schicht als gleichmäßig bezeichnet; das bedeutet natürlich, daß die Wahrscheinlichkeit für die nach Zufall über die Schicht verteilten Elektronen überall die gleiche sein soll. Man könnte einwenden, daß nach dem Boltzmannschen Verteilungssatz die Wahrscheinlichkeit dort, wo schon ein Elektron liegt, für ein weiteres stark herabgesetzt ist. Um dem Rechnung zu tragen, verändern wir unsere Überlegung durch die der Wirklichkeit näher kommende, wenngleich immer noch vereinfachende Annahme, daß innerhalb eines Kreises vom Radius a um ein Elektron sich kein zweites befinden kann, daß aber außerhalb die Wahrscheinlichkeit überall die gleiche ist. Dann muß zwischen der Flächendichte N der Elektronen und dem Radius a die Gleichung

$$\pi N a^2 = 1 \tag{1}$$

bestehen.

Wir heben ein Elektron dieser Schicht hervor und wählen seinen Ort als Anfangspunkt eines Polarkoordinatensystems (r, ϑ) in der Schicht-

ebene. Nun denken wir uns Schichten von dem gleichen Verteilungsgesetz in vielen, sagen wir in M Exemplaren hergestellt. Alle diese superponieren wir übereinander, und zwar so, daß das hervorgehobene Elektron jedesmal mit einem Elektron der anderen Schichten genau zusammenfällt. (Diese rein logische Operation hat mit Fragen nach der Durchdringbarkeit der Elektronen natürlich nichts zu tun.) Da dann alle Ladungen unter sonst gleichen Umständen auf das M-fache wachsen, nehmen alle Kräfte den M^2-fachen Wert von dem im Einzelfall geltenden Mittelwert an. Durch Division durch M^2 finden wir also diese Mittelwerte.

Die Schicht, welche durch die Superposition entsteht, hat im Punkte $r = 0$ eine Ladung $-M\varepsilon$, im Kreise vom Radius a um ihn herum ist sie ganz leer, außerhalb dieses Kreises aber trägt sie vollkommen stetig verteilt eine Ladung von der Flächendichte $-MN\varepsilon$. Die Punktladung $-M\varepsilon$ erfährt von der Gesamtheit der Bildladungen die Anziehung senkrecht zur leitenden Ebene

$$\frac{M\varepsilon}{4\pi}\left[\frac{M\varepsilon}{4z^2} + MN\varepsilon \cdot 2z \cdot 2\pi \int_a^\infty \frac{r\,dr}{\sqrt{4z^2+r^2}^3}\right],$$

und zwar gibt darin der erste Summand die Anziehung des Bildes $+M\varepsilon$ der Punktladung selbst, der zweite dagegen die Anziehung aller anderen Bilder. Durch Ausführung der Integration folgt dafür der Wert:

$$\frac{1}{16\pi}\left(\frac{M\varepsilon}{z}\right)^2 + \frac{N(M\varepsilon)^2 z}{\sqrt{4z^2+a^2}} = \frac{1}{16\pi}\left(\frac{M\varepsilon}{z}\right)^2 + \frac{1}{2}N(M\varepsilon)^2\left(1 - \frac{1}{8}\frac{a^2}{z^2} + \cdots\right).$$

Bei Vernachlässigung der nicht hingeschriebenen Reihenglieder wird nach (1) daraus einfach $\frac{1}{2}N(M\varepsilon)^2$; dividieren wir schließlich durch M^2, so finden wir in Übereinstimmung mit der obigen Rechnung für den Mittelwert der auf ein einzelnes Elektron ausgeübten Kraft

$$\tfrac{1}{2}N\varepsilon \cdot \varepsilon.$$

Damit bestätigt sich, daß sich die Kraft vollständig aus dem Potential dieser Schicht ableiten läßt, ohne daß man noch außerdem eine Bildkraft zu berücksichtigen hätte.

Um aber die letzten etwaigen Bedenken zu zerstreuen, wollen wir umgekehrt die Kraft berechnen, welche die leitende Ebene von der Schicht erfährt. Wegen der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung muß sie im Betrage gleich der bisher besprochenen Kraftwirkung auf die Schicht sein. Nun endigt an jener Ebene ein Feld von der Stärke $N\varepsilon$, und dies übt einen Zug $\frac{1}{2}(N\varepsilon)^2$ auf sie aus. So groß muß also auch

die Kraft auf die Flächeneinheit der Schicht sein, so daß für das einzelne Elektron wieder $\frac{1}{2} N\varepsilon \cdot \varepsilon$ als Anziehung folgt. Gerade bei dieser Umkehrung erkennt man aufs deutlichste, daß die Bildkraft keine Sonderrolle mehr spielen kann. Sobald also die Raumladungen so dicht sind, daß sie ein zeitlich unveränderliches Potential hervorrufen, gelten alle Überlegungen und Formeln der vorhergehenden Veröffentlichungen ohne weitere Einschränkung. Deshalb können wir jetzt auch die Konstante C und die anderen zahlenmäßig berechneten Größen um eine Stelle genauer angeben, als früher. Es ist nämlich

$$C = 7{,}80 \cdot 10^{-16}\,\mathrm{cm}^{-2}\,\mathrm{grad}^{-\frac{5}{4}}.$$

Der Zahlenfaktor der im Lorentzschen System gültigen Gleichung

$$\varrho_g = \frac{(N\varepsilon)^3}{2R}\, C^2\, T^{\frac{3}{2}}\, e^{\frac{\mu}{RT}}$$

wird

$$\frac{(N\varepsilon)^3}{2R}\, C^2 = 4{,}05 \cdot 10^6\,\mathrm{gr}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{cm}^{-\frac{3}{2}}\,\mathrm{sec}^{-1}\,\mathrm{grad}^{-\frac{3}{2}},$$

während bei der Benutzung des elektrostatischen Maßsystems an deren Stelle tritt:

$$\varrho_g = 2\pi \frac{(N\varepsilon)^3}{R}\, \zeta^2\, \tau\, e^{\frac{3}{2}\frac{\mu}{R\tau}}$$

$$2\pi \frac{(N\varepsilon)^3}{R}\, C^2 = 1{,}14 \cdot 10^6\,\mathrm{gr}^{\frac{1}{2}}\,\mathrm{cm}^{-\frac{3}{2}}\,\mathrm{sec}^{-1}\,\mathrm{grad}^{-\frac{3}{2}}.$$

In einer Arbeit „Zur Theorie der Elektronen in Metallen" (in welcher sich übrigens, was der Titel verschweigt, eine grundlegend wichtige Verbesserung der statistischen Entropieberechnung nach Gibbs findet) leitet Debye[1]) aus der Bildkraft das Dasein einer elektrischen Doppelschicht an der Grenze eines Metalls gegen den leeren Raum her, deren negative Hälfte aus von der Bildkraft am Metall festgehaltenen Elektronen bestehen soll. Diesem Schluß vermögen wir jetzt nicht mehr ganz zuzustimmen. Liegt dort eine zeitlich unveränderliche Elektronenschicht, so ist es nicht die Bildkraft, sondern die aus dem Potential φ hergeleitete Kraft, die auf das einzelne Elektron wirkt; es liegen dann die Verhältnisse vor, die wir in den vorhergehenden Veröffentlichungen untersucht haben. Sind aber dazu zu wenig Elektronen außerhalb

1) P. Debye, Ann. d. Phys. 33, 441, 1910. Bes. § 4.

des Metalls, so wirkt allerdings im äußersten Falle auf eins davon die oben angegebene Bildkraft; doch haben wir dann keine zeitlich unveränderlichen Verhältnisse, sondern ein starkes Schwanken, bei welchem an einem bestimmten Orte mehr oder minder selten wirklich ein Elektron auftritt. Die verhältnismäßige Häufigkeit dieses Ereignisses ist dann allerdings gemäß dem Boltzmannschen Verteilungssatz durch die potentielle Energie der Bildkraft bestimmt.

Frankfurt a. M., Institut für theoretische Physik, November 1918.

(Eingegangen 28. November 1918.)

Über die experimentelle Erforschung der Kristallstruktur mit Hilfe der Röntgenstrahlen.

Von **R. Gross.**

(Mit 15 Figuren.)

1. Die Röntgenometrie als neue kristallographische Forschungsmethode.

Der Kristallograph hatte bereits vor dem Jahre 1912 hypothetische Anschauungen über die atomistische oder molekulare Struktur der Kristalle herausgearbeitet, die — wie sich später zeigte — den tatsächlichen Verhältnissen sehr nahe kamen. Der Weg, auf dem diese Vorstellungen errungen wurden, war mühsam und langwierig. Auch konnte man sich des Gefühles nicht erwehren, daß mit dem Abschluß der mathematischen Strukturlehre eine gewisse Stagnation eingetreten war: In den Köpfen der einzelnen Forscher malte sich das physikalische Strukturbild immerhin in sehr verschiedener Weise und es schien zweifelhaft, ob auf diesem Wege einer der Ansichten zum Siege verholfen

werden könnte. Die hier noch bestehende Unsicherheit hat dann die Auswertung und Aufreihung der zahlreichen kristallographischen Messungsergebnisse nach innersten physikalischen Zusammenhängen unterbunden.

Diese Symptome sind seit dem Jahre 1912 verschwunden, wo man das röntgenometrische Experiment als Schiedsrichter über die einzelnen Strukturhypothesen einsetzte. Nicht als ob das Geheimnis des Kristallbaues durch die schöne neue Untersuchungsmethode bereits gelöst wäre! Das Ziel steht noch fern, aber mit jedem Experiment kommen wir ihm ein Stück näher.

Im Gefolge dieser Entwicklung sind Kristallographie und Physik einander noch näher gerückt als vordem, oder richtiger: die Kristallographie ist vollständig Physik geworden. Es gibt Kristallographen, die diese Erscheinung im Sinne der Arbeitsteilung als unpraktisch empfinden. Aber die Natur respektiert die menschliche Einteilung in Wissensgebiete nicht, und man wird also auch vom Kristallographen verlangen müssen, daß er die Zusammenhänge unter seinen Beobachtungen als spezialisierter Physiker unter Überwindung mathematischer Schwierigkeiten soweit wie möglich verfolgt. Beschränkt sich doch auch der Astronom nicht etwa darauf zu messen und die Resultate dem Mathematiker zur Berechnung auszuliefern! Ebensowenig begnügt sich der Petrograph mit Notizen über das Zusammenvorkommen von Mineralien unter Hintansetzung chemisch-physikalischer Zusammenhänge.

Wie wichtig die Röntgenometrie für die Kristallographie ist, erkennt man aus der Tatsache, daß die Vertiefung rein kristallographischer Vorstellungen der Verfeinerung röntgenometrischer Meßmethoden durchaus parallel geht. Die drei prinzipiell verschiedenen, für die Strukturforschung gebräuchlichen Anordnungen knüpfen sich unter Vernachlässigung der chronologischen Reihenfolge an die Namen

a) Bragg,
b) Laue,
c) Debye-Scherrer.

2. Die Braggsche Methode.

Am einfachsten zu überblicken ist jedenfalls die von den englischen Forschern W. H. und W. L. Bragg mit großem Erfolg verwendete Methode. Die Braggs stellten einen Kristall K (siehe Fig. 1) in bezug auf die zu untersuchende Oberfläche zentriert und justiert auf ein Goniometer. Ein Bleiklotz B mit feiner Durchbohrung war fest angebracht, derart, daß der Neigungswinkel der Bohrungsachse mit der

Kristallfläche — wir nennen ihn $\vartheta/2$ — am Teilkreis des Goniometers abgelesen werden konnte. Eine zylindrische Ionisationskammer J war so drehbar, daß ihre Achse stets nach dem Zentrum des Teilkreises gerichtet und ihre Winkelverschiebung gegenüber der B-Richtung gleichfalls an diesem meßbar war. Von der Antikathode einer Röntgenröhre konnte ein Primärstrahl von Röntgenlicht einer Wellenlänge — in Analogie mit der Optik monochromatisches Licht genannt[1]) — von B

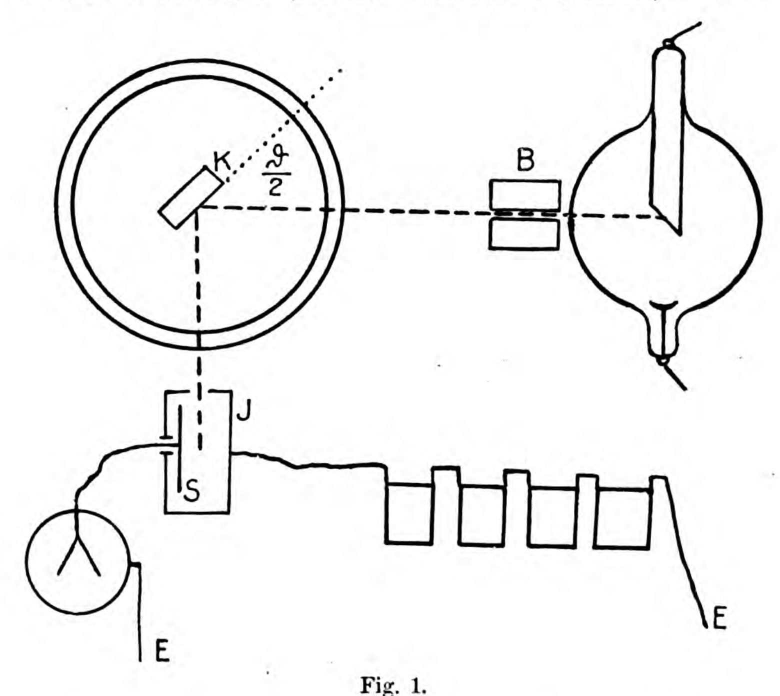


Fig. 1.

nach K und von hier nach J gelangen. Die in J eintretende Intensität wurde durch die Leitfähigkeit des in J eingeschlossenen Gases bestimmt. Ein konstantes Potential wurde an die Außenwand der Kammer angelegt und die Aufladung einer isoliert eingeführten Schneide S während eines festgesetzten Zeitintervalls beobachtet. Bragg untersuchte so

1) In Wirklichkeit kann man die Röhre nicht so betreiben, daß sie nur eine Wellenlänge, also nur eine Spektrallinie, emittiert. Die Versuchsergebnisse lassen sich jedoch so korrigieren, daß die Wirkungen anderer Spektrallinien ausgeschaltet werden. Aus Gründen der Einfachheit wird im folgenden stets streng monochromatisches Licht angenommen.

die in J signalisierte Intensität für alle möglichen $\vartheta/2$ bei allen Stellungen der Kammer J und fand zunächst die zwei fundamentalen Gesetze:

1. Einfallwinkel = Reflexionswinkel.
2. Die Spiegelung erreicht nur für singuläre $\vartheta/2$ merkliche Werte. Diese $\vartheta/2$ lassen sich durch die Formel $2d \sin \vartheta/2 = r\lambda$ darstellen, worin r relativ kleine positive ganze Zahlen, $2d$ und λ Konstanten sind. λ stellte sich durch Auswechselung des Antikathodenmaterials im Zusammenhalt mit anderen physikalischen Überlegungen als Wellenlänge heraus.

Die von Bragg gegebene Formel verhält sich zu der zeitlich vorhergehenden Laueschen wie eine weitgehende Vereinfachung, wenn sie auch dem Sinne nach mit der Laueschen identisch ist. In ihrer Kürze liefert sie für den Experimentator ein unentbehrliches theoretisches Werkzeug. Bragg hat mit ihrer Hilfe die ursprünglichen Laueschen Annahmen korrigieren können, indem er zeigte, daß für das Zinkblende-Lauephotogramm nicht 5 einzelne Wellenlängen des Primärstrahls nötig sind, und hat außerdem die ersten speziellen Annahmen über einzelne Kristallstrukturen durchgeführt.

3. Die Braggsche Deutung der Versuchsergebnisse.

Die Röntgenometrie konnte auf den kristallographischen Strukturlehren weiterbauen. Hiernach sollten die Partikel eines Kristalls, über deren Form und Wesen die Ansichten allerdings weit auseinander gingen, in sogenannten Raumgittern angeordnet sein. Ein Raumgitter entsteht, wenn wir alle möglichen Verschiebungsvektoren $\mathfrak{R} = m\mathfrak{M} + n\mathfrak{N} + p\mathfrak{P}$ auf einen Punkt wirken lassen, wobei $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$, drei für das Raumgitter charakteristische Grundvektoren und m, n, p, alle positiven und negativen ganzen Zahlen einschließlich Null darstellen. Je nach der Wahl der $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$, entstehen Scharen von Spiegelebenen, Symmetrieachsen und -zentren, sowie sogenannte Drehspiegelachsen und -ebenen, Schraubenachsen und Gleitsymmetrieebenen in dem erzeugten Gitter und die Strukturlehre zeigt, daß durch alle möglichen $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$-Tripel sieben verschiedene Kombinationen von Symmetrieelementen, die sogenannten Symmetrieklassen, repräsentiert sind.

Zu erwähnen ist, daß in den einzelnen Klassen mehrere besondere Lagen der Grundvektoren zu den Symmetrieelementen vorkommen, die sich nicht ineinander überführen lassen und deshalb in ein und derselben Klasse mehrere und im ganzen vierzehn Gittertypen verlangen, z. B. im regulären System ein einfach-kubisches (Fig. 2), ein flächen-

zentriert- und ein innenzentriert-kubisches Gitter (Fig. 3 u. 4). Bei der mathematischen Behandlung ist es von Wichtigkeit, daß alle in einer Klasse enthaltenen besonderen Typen durch Ineinanderstellen des

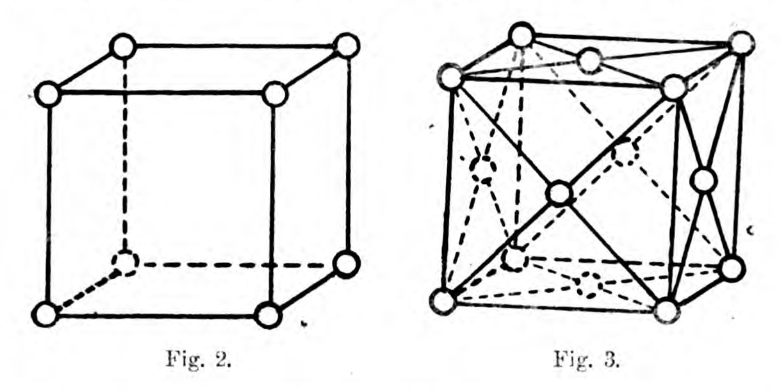


Fig. 2. Fig. 3.

einfachen Gittertyps aufgebaut werden können, so z. B. das innenzentriert-kubische durch zwei parallele einfach kubische, die um die halbe räumliche Diagonale gegeneinander verschoben sind (Fig. 4).

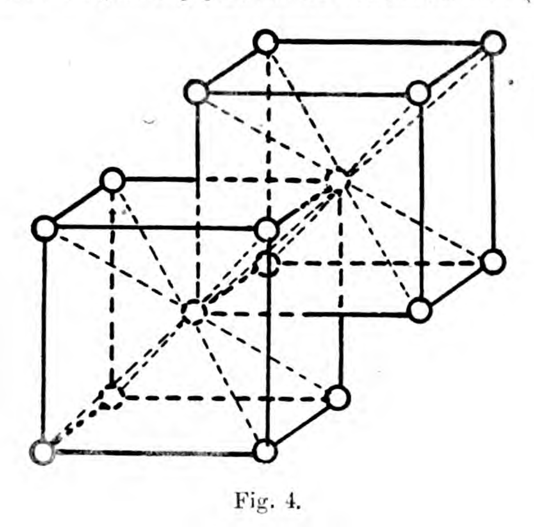


Fig. 4.

Zu einer größeren Zahl von Strukturtypen gelangt man, wenn man die möglichen homogenen Anordnungen von Symmetrieelementen im Raume untersucht. Es resultieren 230 Gruppen, die sogenannten Raumgruppen. Hier sei nur soviel erwähnt, daß jeder einer Raumgruppe

entsprechende Punkthaufen (sogenanntes Punktsystem) ganz in der nämlichen Weise durch paralleles Ineinanderstellen gleicher Raumgitter aufgebaut ist, wie wir das beim innenzentrierten Würfel gesehen haben. Der Unterschied gegenüber dem Raumgitter besteht darin, daß ein solcher Punkthaufen nicht durch eine einheitliche Verschiebungsgruppe $\mathfrak{R} = m\mathfrak{M} + n\mathfrak{N} + p\mathfrak{P}$ erzeugt werden kann.

Betrachten wir nun die Vorgänge an einem Kristall, dessen Struktur durch ein Raumgitter darstellbar ist, während eine ebene Fläche vom Röntgenlicht getroffen wird. Bragg macht die Annahme, daß jede durch das Gitter gelegte Netzebene wie ein Spiegel wirkt, daß aber bei der besonderen Anordnung wegen der relativ großen Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichts, also der geringen Durchdringungs-

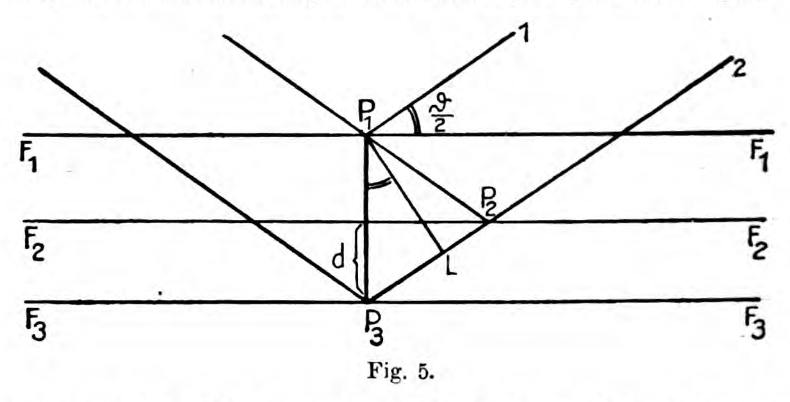


Fig. 5.

fähigkeit der Strahlung nur die der Oberfläche-parallelen Netzebenen in Betracht kommen. Das obige Gesetz 2 konnte er dann durch einen einfachen Interferenzvorgang erklären.

In Raumgittern sind ja parallele Netzebenen stets äquidistant und in gleicher Weise mit Atomen besetzt. Sei etwa F_1 (Fig. 5) die erste der Oberfläche parallele Netzebene, F_2 die zweite, F_3 die dritte usf. Es treffe ein Strahl des primären Röntgenstrahlenbündels auf F_1 mit dem Neigungswinkel $\vartheta/2$ und werde in normaler Weise im Punkte P_1 auf F_1 gespiegelt. Dann trifft im Punkte P_1 auch das gespiegelte Licht eines benachbarten Strahls ein, der an F_2 in P_2 reflektiert wurde. Strahl 1 und Strahl 2 können also in P_1 interferieren. Verstärkung tritt dann ein, wenn Strahl 1 und Strahl 2 phasengleich sind. Zur geometrischen Darstellung verlängern wir den Strahl 2 in P_2. Dann ist der Punkt P_3 auf F_3 wegen des gleichen Abstandes der Netzebenen in gleicher Phase wie in P_1. Außerdem hat der Strahl 2 in L die

gleiche Phase wie der Strahl 1 in P_1, wenn L die Projektion des Punktes P_1 auf den Strahl 2 ist. Die Verzögerung des Strahls 2 in P_1 ist also in Zentimetern gemessen gleich der Strecke LP_3 oder, da $\sphericalangle P_3 P_1 L$ ebenfalls $\vartheta/2$ beträgt und d der Netzebenenabstand ist, gleich $2\,d \sin \vartheta/2$. Verstärkung wird dann eintreten, wenn der Umweg des Strahls 2 gegenüber dem Strahl 1 ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ darstellt, also

$$2\,d \sin \vartheta/_2 = r\,\lambda. \tag{1}$$

Die weiteren Untersuchungen **Braggs** liefern Aufschlüsse über die zu erwartende Intensität des Reflexes. Zunächst wurde festgestellt, daß die

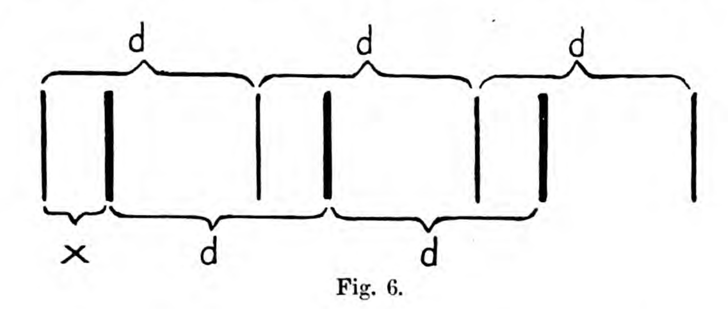


Fig. 6.

Intensität der Reflexion r ter Ordnung für gleiche äquidistante Ebenen nahe proportional $\frac{1}{r^2}$ ist. Da nun im Kristall oft mehrere Raumgitter ineinandergestellt sind, so wird nicht nur ein Satz äquidistanter Netzebenen der Oberfläche parallel. Es können vielmehr ein oder mehrere Sätze mit der gleichen Konstanten d, aber quantitativ oder chemisch verschiedener Atombesetzung eingeschaltet sein.

Auch dieser Fall läßt sich als gewöhnliches Interferenzproblem behandeln. Sei in den Satz 1 (Fig. 6) ein Satz 2 derart eingeschaltet, daß 2 gegen 1 um die Strecke x verschoben ist und die Spiegelung 1. Ordnung an diesem Aggregat untersucht. Dann können wir die Amplitude des vom Satz 1 gespiegelten Lichtes durch den Vektor E_1 (Fig. 7) darstellen, wobei die ganze Wellenlänge (in unserem Falle also d) einem vollen Umlauf entsprechen soll. Die Amplitude der vom Satz 2 ausgehenden Welle, die mit E_1 nicht intensitätsgleich zu sein braucht, stellen wir unter Berücksichtigung der Phasenverschiebung $\frac{x}{d}\,2\,\pi$ durch den Vektor E_2 dar. Dann ist die Amplitude des resul-

tierenden Wellenzuges durch die Diagonale E_3 des Vektorparallelogramms gegeben. Die Intensität wird also formelmäßig

$$\mathfrak{J} \sim \left| E_1 + E_2 \cdot e^{2 i \pi \frac{x}{d}} \right|^2$$

oder allgemein für n zwischengeschaltete Ebenen und $r$te Ordnung:

$$\mathfrak{J} \sim \frac{1}{r^2} \left| \sum_n E_n \cdot e^{2 i \pi \frac{x_n}{d}} \right|^2 . \tag{2}$$

Für den Fall äquidistanter gleicher Ebenen erhält man also das Diagramm Fig. 8, wenn man auf der Ordinate die Intensitäten der

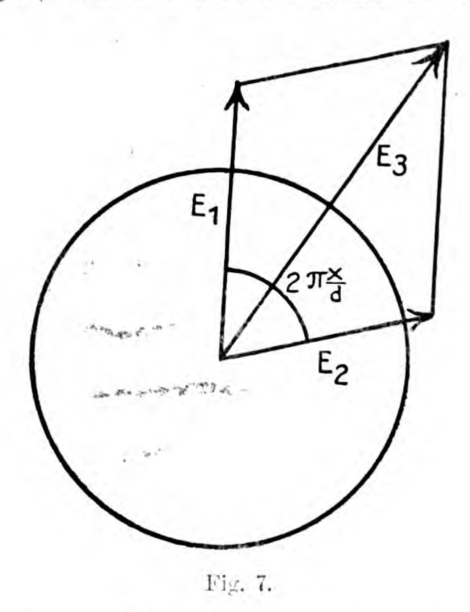


Fig. 7.

einzelnen Reflexionen, auf der Abszisse die zugehörigen sin $\vartheta/2$ aufträgt. Sind aber Ebenen anderer Atombesetzung zwischengeschaltet, so ergibt sich nach Maßgabe des Exponenten $2 i r \pi \frac{x_n}{d}$ eine Abweichung von diesem normalen Intensitätsabfall, die eventuell sehr beträchtlich sein kann (z. B. Fig. 9).

Mit Hilfe solcher Überlegungen stellte Bragg die Natur der einzelnen das Raumgitter besetzenden Partikel fest. Er untersuchte eine Reihe von Kristallen, bei denen er aus der Ähnlichkeit des kristallographischen Verhaltens gleiche Struktur annahm, nämlich KCl, $NaCl$,

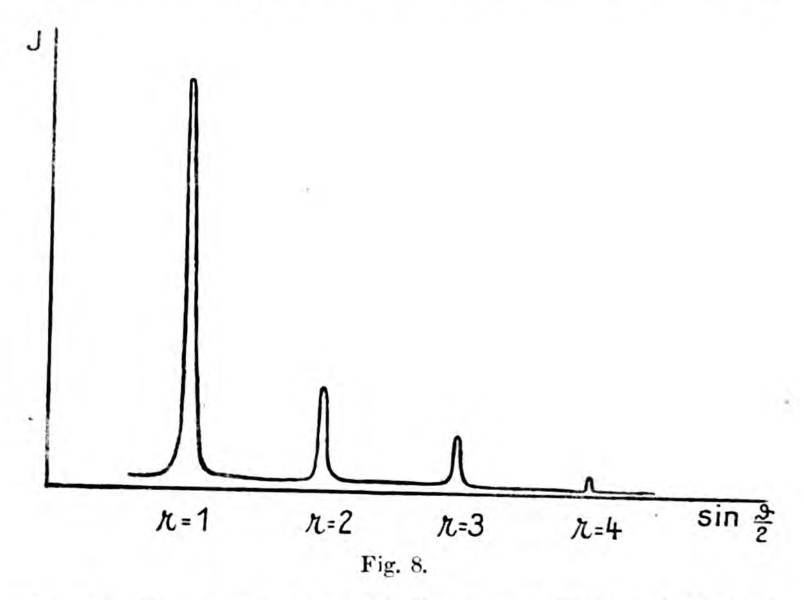


Fig. 8.

KBr, *KJ*. Die Atomgewichte sind für *K* und *Cl* sehr ähnlich, für *Na* und *Cl* ziemlich, für *K* und *Br*, bzw. *K* und *J* sehr unähnlich.

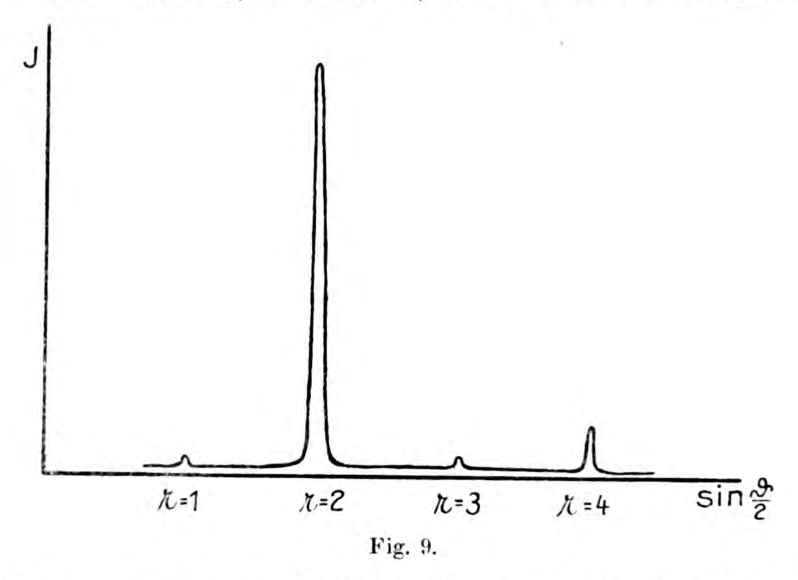


Fig. 9.

Wenn nun bloß Atome in den Gitterpunkten saßen, mußte das in bezug auf die zwischengeschalteten Ebenen bemerkbar werden. Tatsächlich

fand er gute Übereinstimmung, wenn er die von der Ebene gelieferte Reflexionsintensität dem Quadrat der pro Flächeneinheit in der Ebene enthaltenen Masse proportional setzte und in den Gitterpunkten einzelne Atome annahm. Er stellte deshalb drei weitere Sätze auf:

1. Jedes Atom beugt Röntgenlicht praktisch unabhängig von seinen Nachbarn.
2. In den Gitterpunkten befinden sich nur einzelne Atome.
3. Die von einem Atom gebeugte Intensität ist proportional dem Quadrat seines Gewichts.

In der Gleichung (2) wird der Ausdruck hinter dem Summenzeichen als Strukturfaktor bezeichnet. Unter Zuhilfenahme der eben aufgeführten drei Sätze und gittergeometrischer Gründe schreibt man ihn gewöhnlich:

$$\left| \sum_n A_n \cdot e^{2 i \pi r (\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2. \qquad (3)$$

Dabei ist A_n das Gewicht des $n$ten Atoms, h, k, l sind die kristallographischen Indizes der spiegelnden Fläche; α, β, γ sind definiert durch die Beziehung

$$\alpha_n \mathfrak{M} + \beta_n \mathfrak{N} + \gamma_n \mathfrak{P} = \mathfrak{r},$$

wobei $\mathfrak{r}$ den Verschiebungsvektor darstellt, mit Hilfe dessen man von einem Punkte des Grundgitters zu einem Punkt des $n$ten eingeschalteten Gitters gelangt. $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$ sind wie oben die Grundvektoren. Zuzusetzen ist zur Darstellung der Intensität der Quotient $\frac{D^2}{r^2}$, wobei r wieder die Ordnungszahl, D die relative Dichte der entsprechend geneigten Netzebene des Grundgitters ist.

4. Berechnung unbekannter Strukturen.

Voraussetzung für die Anwendung der Braggschen Methode ist, daß man wohlentwickelte Kristalle vor sich hat, die auf dem Goniometer orientiert eingestellt werden können. Es sind also von vornherein Aufschlüsse über den Symmetriecharakter des betrachteten Kristalls sowie über sein kristallographisches Achsenverhältnis nach anderen Methoden zu erlangen. Legt man nun $\mathfrak{M}$, $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{P}$ in die Richtung der Kristallachsen, so ergibt sich für ihre absoluten Längen ein Anhaltspunkt. Die Wellenlänge der monochromatischen Strahlung ist für alle gebräuchlichen Antikathodenmetalle bereits geeicht, man kann also die Gleichung 1 sofort nach d lösen, da alle übrigen darin vorkommenden Werte durch das Experiment gegeben sind. Man weiß

also, in welchen numerischen Abständen in den verschiedenen kristallographischen Richtungen röntgenometrisch gleiche Ebenen aufeinander folgen.

Meist genügt (wie P. Niggli zeigte) die Kenntnis dieser Abstände in wenigen günstig gewählten Richtungen, um die Raumgruppe des untersuchten Atomkomplexes festzustellen.

Für jede Raumgruppe lassen sich von vornherein die Stellen einer Elementargittermasche bestimmen, die z. B. in 2, 4, 8, 12 maliger Wiederholung vorhanden sind. Hat man nun etwa eine chemische Verbindung mit der Formel MN_2 so kommen zunächst die 2zähligen und 4zähligen, oder auch die 4zähligen und 8zähligen Lagen als Örter der M- bzw. N-Atome in Frage.

Als Probe der röntgenometrisch verlangten Struktur bietet sich nun eine weitere Beziehung dar. Ist das röntgenometrisch bestimmte Volumen der Elementargittermasche V, das relative Gewicht der Atome M und N und das Gewicht des Wasserstoffs $1{,}65 \cdot 10^{-24}$ g, so ergibt sich für das spez. Gewicht des untersuchten Körpers entweder

$$\frac{(2M + 4N) \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}}{V} \quad \text{oder} \quad \frac{(4M + 8N) \cdot 1{,}65 \cdot 10^{-24}}{V},$$

je nachdem die eine oder andere Alternative vorliegt. Das mit ziemlicher Genauigkeit bestimmbare spez. Gewicht des untersuchten Kristalls ist also ein wichtiger Anhaltspunkt für die Deutung der Struktur. Übereinstimmung zwischen allen obengenannten Forderungen zu erreichen, ist meist eine Sache des Probierens und die Untersuchung ist schwierig, ob bei Zubilligung gewisser Fehlergrenzen der Messung und angenäherter Gültigkeit der Formel die Lösung des Problems eindeutig ist. Jedenfalls hat Bragg bei der Aufstellung seiner Strukturen eine so glückliche Hand gehabt, daß es seinen Kritikern bis jetzt nicht gelungen ist, durch andere Strukturvorschläge nur halbwegs so stimmige Resultate zu erreichen.

Freilich sind der Anwendungsmöglichkeit der einfachen Braggschen Methode auch Grenzen gezogen. Es gibt Substanzen, von denen gute größere Kristalle nicht erhältlich sind. Sodann ist das Anschleifen mehrerer geeigneter Untersuchungsflächen oft schwer durchführbar. Schließlich sind die Messungen komplizierteren Strukturen gegenüber unzulänglich. So gelangten z. B. Braggs Untersuchungen an Quarz und Schwefel nicht voll zum Ziele. Wahrscheinlich sind sogar die fundamentalen Annahmen über die Strukturen von $NaCl$, KCl usw. nur weitgehende Annäherungen, da die von Bragg angegebene Struktur

hexakisoktaedrischen Charakter aufweist, während Ätzversuche auf Gyroedrie hindeuten. Fig. 10 veranschaulicht einen der Auswege, durch den der Symmetriewiderspruch gelöst werden kann. Chlor- und Natriumatome sind in gesetzmäßiger Weise um kleine jeweils für alle Chlor- und alle Natriumatome gleiche Strecken aus den von Bragg angenommenen Gitterorten entfernt. Dadurch ist die Symmetrie des

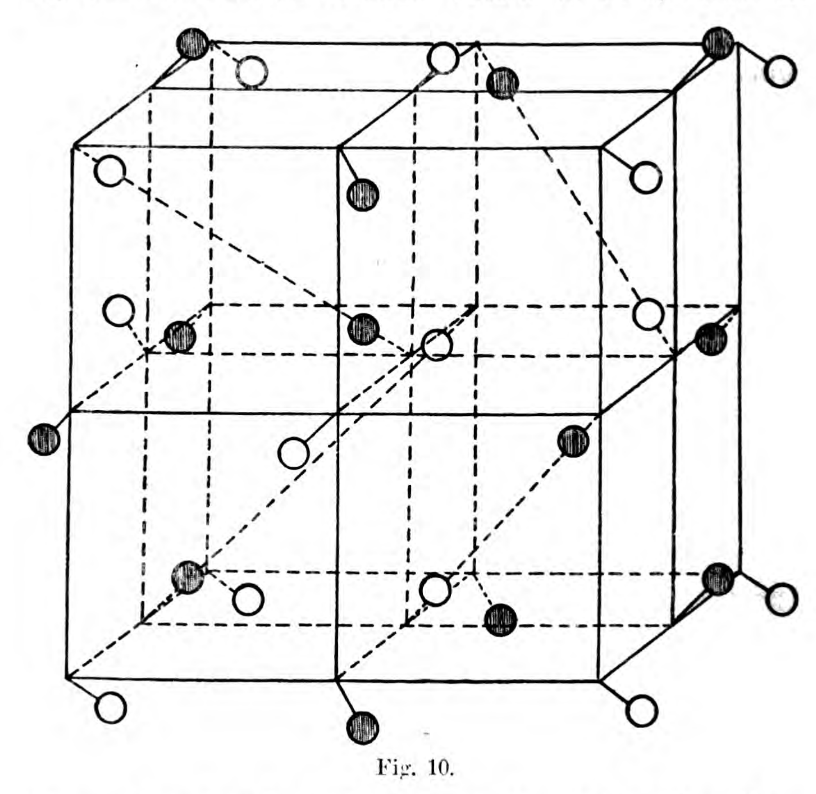


Fig. 10.

Gitters nicht mehr holoedrisch, sondern in dem als Beispiel gewählten Falle bis zur Tetartoedrie heruntergesetzt. Die Verschiebungen können sogar ziemlich beträchtlich sein, ohne daß ihre Wirkungen die Fehlergrenzen der Braggschen Messungen und Berechnungen überschreiten.

Im Zusammenhang damit steht, daß die Braggsche Methode über Valenzbindungen im Kristallgebäude und über den Ladungssinn der das Kristallgitter besetzenden Atome bis jetzt nichts aussagen kann. Offenbar wird sie hier von neueren Methoden an Empfindlichkeit übertroffen.

5. Anwendung der Braggschen Methode auf kristallographische Probleme.

Die im Obigen kurz angedeutete Arbeit der beiden Braggs hat dem Kristallographen ein neues Hilfsmittel beschert, um weit in das Innere des Kristalls einzudringen, und zwar sind auf diesem Wege nicht nur Kristall für Kristall strukturell zu erforschen, sondern auch fernerstehende Probleme zu ergründen. Natürlich kann nicht einmal ein Überblick über die Fülle der sich darbietenden Aufgaben geliefert werden. Ich möchte nur an ein paar Beispielen zeigen, wie fruchtbar die Methode in dieser Hinsicht gewesen ist.

Seit langer Zeit bemüht man sich zu ergründen, ob im Kristall der räumlichen Anordnung nach noch von Molekülen geredet werden kann. Die röntgenometrische Forschung zeigte nun, daß Molekülverbände geometrisch nicht hervortreten, daß der Kristall also bestenfalls als einziges großes Riesenmolekül aufzufassen ist.

In gleicher Weise segensreich war die von Vegard experimentell und von Laue theoretisch behandelte Lösung des Mischkristallproblems, das jahrzehntelang kristallographische Forscher beschäftigte. Man weiß jetzt, daß die Durchdringung nicht in submikroskopischen, aber — atomistisch gesprochen dicken Schichten — oder in Durchmischung ganzer Moleküle stattfindet, sondern daß die Atome der beiden Komponenten in zufälliger und nur bezüglich des elektrischen Ladungssinnes ausgewählter Reihenfolge den Mischkristall aufbauen.

Interessant ist weiterhin die Untersuchung der isomorphen Reihen. Stellt man für diese das Kriterium auf, daß sie alle chemisch ähnlich gebauten, symmetriegleichen und winkelähnlichen Kristalle umfassen, so müßte z. B. der trigonal-rhomboedrische Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ aus der Reihe der ditrigonal-skalenoedrischen Karbonate vom Typus des Kalkspats $CaCO_3$, der regulär-tetartoedrische Ullmannit $NiSbS$ aus der dyakisdodekaedrischen Reihe vom Typus des Eisenkieses FeS_2 ausscheiden, während das kristallographische Gefühl andrerseits verlangt, daß solche chemisch analoge Körper wegen der großen Ähnlichkeit der hauptsächlichsten Wachstumsformen, ja sogar der Flächenwinkel, den isomorphen Reihen beigezählt werden.

Strukturell betrachtet scheinen hier in der Tat zwei ganz verschiedene Verwandtschaftsverhältnisse vorzuliegen. Es gibt erstens wirkliche isomorphe Reihen, deren Struktur bezüglich des Gesamtsymmetrieinhalts und bezüglich der symmetrisch besonderen Lagen

analoger Atome durchweg die gleiche ist. Zu ihnen gehören auch alle Mischkristalle, bei denen sich die Komponenten in beliebigem stöchiometrischem Verhältnis vereinigen, z. B. KCl, KBr . . .[1]).

Zweitens aber existieren noch — vielfach als „Mischkristalle" angesprochene — Verbindungen, bei denen die Komponenten stets in rationalen Verhältnissen vorkommen, z. B. $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ (Dolomit) oder $NiSb_2 \cdot NiS_2$ (Ullmannit), $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$ (Kupferkies). Hier sind die Atomanordnungen tatsächlich von anderer Symmetrie als bei den sie aufbauenden Komponenten und bei den zwei ersten Beispielen ist dieser Umstand sogar an den durch Wachstum oder Lösung entstandenen Flächen nachweisbar. Trotzdem sind Mg und Ca und Sb und S in ihrer Bedeutung für den Gitterbau so nahe gleich, daß die Architektur des Ganzen nur bei genauerem Zusehen Unterschiede aufweist und man geradezu von einer Mimesie höher symmetrischer Raumsysteme sprechen könnte. Bei einem Pyritgitter z. B. sind die S-Atome zu je zweien hantelförmig derart angeordnet, daß der Mittelpunkt der Hantel zugleich ihr Schwerpunkt ist. Führt man nun (Fig. 11) statt der $S \rightarrow S$- stabförmige $Sb \rightarrow S$-Komplexe ein, so ist die Symmetrie des Gebildes gestört. Sb besitzt nun einen anderen Abstand von dem ehemaligen Schwerpunkt der S_2-Hantel. Aber auch die Ni haben jetzt keinen Grund mehr, genau an den ehemaligen Fe-Orten zu bleiben. Die Fe befanden sich ja genau im Schwerpunkt einer Konstellation von 6 umgebenden S-Atomen. Von dieser Konstellation sind jetzt nur mehr 3 Atome Schwefel, 3 Atome aber Antimon und das Nickelatom stellt sich nun in entsprechender Weise zwischen dem Schwerpunkt der 3 Antimon- und dem der 3 Schwefelatome ein.

So auffällig diese Strukturmimesie an einzelnen Beispielen ist, so wenig kann sie zu einem abgegrenzten Verwandtschaftsverhältnis gestempelt werden. Man kann unter diesem Gesichtspunkt Reihen aufstellen, die sich Glied für Glied weiter vom Anfangspunkt entfernen. So zeigt (nach kürzlich mit N. Blaßmann durchgeführten experimentellen Untersuchungen) die Struktur des tetragonalen Kupferkieses ($CuFeS_2$) eine starke Annäherung an die Struktur der hexakistetraedrischen Zinkblende (ZnS), was in der Ähnlichkeit der Formenentwicklung, dem Achsenverhältnis und den häufigen Parallelverwachsungen auch äußerlich zum Vorschein kommt. Wahrscheinlich lassen sich die

1) Mangelnde Mischbarkeit ist jedoch noch kein Beweis dafür, daß die Strukturen nicht vollisomorph sind, wie die Strukturen von Gold und Aluminium zeigen.

immer weitläufiger werdenden Verwandtschaftsbeziehungen auch noch auf den Zinnkies ($Cu_2 Sn Fe S_4$) ausdehnen.

Die röntgenometrische Strukturforschung scheint nach diesen Erwägungen berufen, auch in der kristallographischen Systematik morpho-

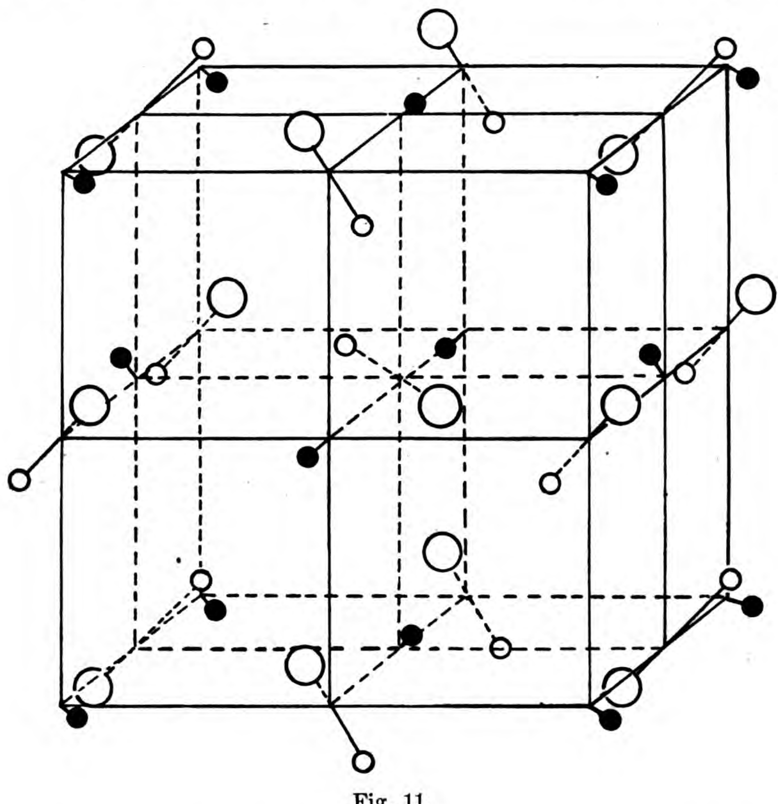


Fig. 11.

logischen Verwandtschaften gegenüber mehr oder weniger zweifelhaften chemischen Einteilungsgründen das Übergewicht zu verschaffen.

6. Die Lauesche Methode.

Experimentell sehr viel einfacher als die Braggsche ist die Methode, nach der 1912 von M. v. Laue, Friedrich und Knipping zum ersten Male die Interferenz des Röntgenlichts an den Kristallatomen gezeigt wurde. Die theoretischen Grundlagen sind jedoch in diesem Falle so außerordentlich kompliziert, daß die Methode zur

eigentlichen Strukturdeutung nur mit einem außergewöhnlich großen Aufwand rechnerischer Arbeit herangezogen werden kann. Bei dieser Anordnung wird wieder durch B (Fig. 12) ein dünnes Röntgenstrahl-

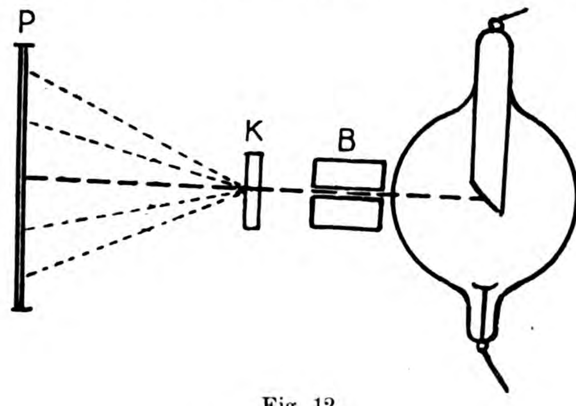


Fig. 12.

bündel ausgeblendet. Ein Kristall K, nehmen wir an, eine planparallele Platte von ca. 1 cm Dicke, wird senkrecht in den Strahlengang gebracht und eine photographische Platte in gleicher Lage in einem kleinen, nach Übereinkunft ca. 4 cm betragenden Abstand aufgestellt.

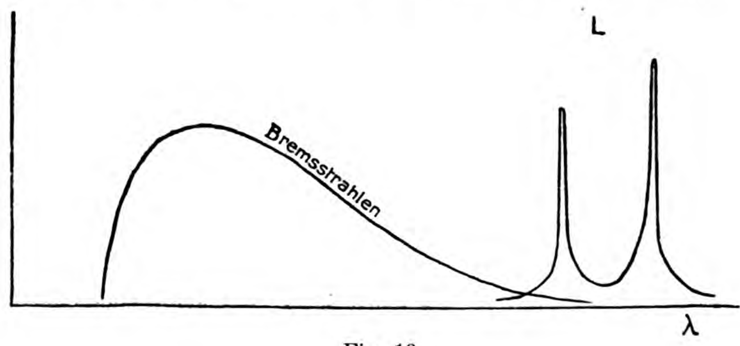


Fig. 13.

Notwendig ist eine Änderung im Betrieb der Röntgenröhre, derart, daß genügende Mengen „weißen" Röntgenlichts erzeugt werden. In einem λ-I-Diagramm (λ = Wellenlänge, I = Intensität) würde das weiße Licht durch eine Kurve darzustellen sein, die in Fig. 13 mit der Bezeichnung Bremsstrahlung eingetragen ist. Das vorher benützte monochromatische Licht ist an der mit L bezeichneten Stelle angedeutet. Das weiße

Licht umfaßt also viel kürzere Wellenlängen als die früher angewendete L-Strahlung und ist infolgedessen viel durchdringender. In dem Laueschen Experiment kann nun nicht nur an den der Oberfläche parallelen Netzebenen, wie bei der Braggschen Anordnung, Spiegelung eintreten, sondern auch an jeder innerhalb des Präparats liegenden Netzebenenschar.

Der Kristall bleibt während des ganzen Experiments fest zum Primärstrahl orientiert. Hätte ich also Licht einer Wellenlänge, so wäre es von vornherein unwahrscheinlich, daß eine merklich dichte Netzebenenschar zufällig eine für die Reflexion geeignete Lage gemäß der Bedingungsgleichung $2d \sin \frac{\vartheta}{2} = r\lambda$ besitzt. Im Falle des weißen Lichtes sind aber viele λ vertreten und ein Netzebenensatz mit seinem bestimmten d und $\frac{\vartheta}{2}$ kann sich die passenden zur Reflexion auswählen. Lösen wir die Gleichung 1 nach λ, so erhalten wir

$$\lambda = \frac{2\,d \sin \frac{\vartheta}{2}}{r},$$

wobei $r = 1, 2, 3 \ldots.$ und wir sehen, daß die Reflexionen einer Netzebene, die natürlich alle in eine Richtung fallen, einzelne Wellenlängen enthalten können, die im Verhältnis $1 : \frac{1}{2} : \frac{1}{3}$ usw. stehen. Es ergibt sich also, daß eine im Kristall vorhandene Netzebenenschar den Primärstrahl so reflektiert, daß auf der photographischen Platte in einer bestimmten Entfernung vom Primärstrahl der Reflexstrahl mit den Wellenlängen $\lambda, \frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3} \ldots.$ auftrifft. Es entsteht jedoch die Frage: Warum erreichen nicht unzählige, verschieden gerichtete Reflexstrahlen die photographische Platte, während doch unzählig viele verschieden orientierte Netzebenenscharen im Kristall liegen? Warum wird also die Platte nicht gleichmäßig schwarz?

Die Gittergeometrie zeigt, daß die Dichte der Netzebenen eines Kristalls zwischen den Grenzen D_{max} und Null variiert und außerdem eine diskontinuierliche Funktion der Ebenenneigung ist. Weiter wissen wir, daß der Abstand zweier Ebenen um so kleiner wird, je weniger dicht die einzelnen Ebenen sind, also $\frac{d}{D} = \text{konst.}$ Es sind im Gitter sonach auch die röntgenometrisch wirkenden Ebenenabstände nur im Bereich d_{max} bis Null vorhanden.

Es läßt sich nun aber auch ein kleinster röntgenometrisch noch wirksamer Abstand $d_{\min}$ auffinden, nämlich:

$$d_{\min} = \frac{r_{\min}\,\lambda_{\min}}{2\sin\frac{\vartheta}{2}},$$

$r_{\min} = 1$, $\lambda_{\min}$ hat einen von der an die Röhre gelegten Spannung abhängigen, von Null verschiedenen Wert. Zur Spiegelung kommen also nur die Ebenenabstände zwischen $d_{\max}$ und $d_{\min}$, deren Zahl stets endlich ist, da die Reihe der d im Kristall nur bei Null eine Häufungsstelle besitzt. Aus der obigen Beziehung ersieht man, daß der Bereich der wirksamen Abstände in dem Maße vermehrt wird, als man $\lambda_{\min}$ herunterdrückt und man hat so die Erklärung der Tatsache, daß um so mehr Punkte auf einem Lauephotogramm sichtbar werden, je härter, d. h. je kurzwelliger die Röhre betrieben wird. Bei den besten Apparaturen beträgt die Zahl der in einer Aufnahme erzeugbaren Beugungsflecke bis 1000.

Um den vollen Anschluß zwischen Lauephotogramm und Struktur zu erhalten, ist die formelmäßige Darstellung der Intensität eines vom Ebenensatz h, k, l herrührenden Beugungsfleckens erforderlich. Wählen wir einen Ebenensatz mit dem Abstand d und einem bestimmten $\frac{\vartheta}{2}$, dann spiegelt er die Wellenlängen $2\,d\sin\frac{\vartheta}{2} = \lambda$, ferner $\frac{\lambda}{2}, \frac{\lambda}{3}, \frac{\lambda}{4} \ldots$. Für jede dieser Wellenlängen hat das Primärspektrum eine bestimmte Intensität $\mathfrak{J}_{\frac{\lambda}{r}}$ und dementsprechend der Reflexstrahl eine Intensität

$$\mathfrak{J}_{\frac{\lambda}{r}} \cdot \frac{D^2}{r^2} \left| \sum_n A_n \cdot e^{2\,i\pi r(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2.$$

Die gesamte Intensität V eines Reflexstrahls ergibt sich also zu

$$V \sim \sum_r \left| \sum_n A_n e^{2\,i\pi r(\alpha_n h + \beta_n k + \gamma_n l)} \right|^2 \frac{D^2}{r^2} \cdot \mathfrak{J}_{\frac{\lambda}{r}}. \qquad (3)$$

Diese Intensitätsverteilung über die einzelnen Punkte des Lauephotogramms ist also der Hauptsache nach durch die Struktur und die spektrale Zusammensetzung des Primärstrahls bedingt und man muß erst über den einen Punkt orientiert sein, wenn man über den zweiten Aussagen machen will. Aber damit sind die Schwierigkeiten noch

nicht erledigt. In der Formel (3) sind noch eine Reihe Faktoren zu berücksichtigen. Der eine bezieht sich auf die Verschiedenheit der Absorption, die die einzelnen Komponenten des Beugungsstrahls wegen ihrer verschiedenen Wellenlänge im Innern des Kristalls erleiden. Ein zweiter entsteht daraus, daß die gebeugte Intensität größtenteils polarisiert ist, während der dritte noch die Wirkung der Temperatur in Rechnung zieht. Der letztere liefert einen anschaulichen Beweis für die Richtigkeit der Vorstellungen bezüglich des Wärmezustands eines Kristalls. Danach sollen die Atome im Kristallgitter nicht ruhig an ihren Gitterörtern sitzen, wie man nach den oben gezeigten Modellen annehmen könnte. Sie sollen vielmehr um so stärker und bei verschiedenen Körpern mit verschiedenen Schwingungsweiten um jene Ruhelagen schwingen, je höher die Temperatur ist. Dann müßte, wie Debye zeigte, die Intensität der Beugungsflecken mit steigender Temperatur für jede kristallisierte Substanz in charakteristischer Weise abnehmen, während die Schärfe des Interferenzfleckens nicht beeinträchtigt wird. In der Tat werden die Lauephotogramme beim Erhitzen der Kristalle immer schwächer, aber während Steinsalz bei 300° überhaupt keinen Beugungsflecken mehr erkennen läßt, sind sie in Quarzphotogrammen noch bei 750° leidlich erkennbar.

7. Anwendung der Lauemethode in der Kristallographie.

Wegen der Kompliziertheit der Formel (3) wurden bis jetzt nur wenige Strukturen aus dem Lauephotogramm erschlossen. Interessant ist, daß die Braggs die Struktur der Alkalihalogenide (*NaCl*, *KCl*, *KBr* . . .) mit Hilfe von Lauephotogrammen auffanden, also auch bevor die aufgezählten Beugungsgesetze verifiziert waren, ja sogar bevor man gesicherte Anschauungen über die molekulare Struktur der Kristalle hatte. Jetzt, wo wir die Kenntnis all dieser Tatsachen besitzen, bereitet es großen Genuß, Braggs scharfsinniges Vorgehen in dieser Hinsicht zu verfolgen, wenn man gleich seine für den einzelnen Fall ersonnenen Kunstgriffe nicht mehr verwenden, sondern die formelmäßige, generellere Behandlung vorziehen wird.

In der Regel ist es dem Kristallographen beim Laueexperiment nicht um die Feststellung der Struktur oder des Punktsystems, sondern um die sogenannte Körpersymmetrie, d. h. um die Einordnung des Objektes in eine der 32 Kristallklassen zu tun. Es ist bemerkenswert, daß die Lauesche Methode hierin weniger leistet als der Wachstums- und Lösungsversuch. Während nämlich durch den letzteren polare Richtungen im Kristall als solche erkannt werden können, also

etwa einer Tetraederfläche eine Spitze gegenüberliegt, ist dies beim Lauephotogramm nicht der Fall. Ein Tetraeder verhält sich röntgenometrisch wie ein Oktaeder. Deshalb ist es auch nicht zu erwarten, daß eine Aufnahme senkrecht zur Würfelfläche des Steinsalzes die für die Gyroedrie charakteristische Verdrehung gegenüber den Würfelkanten wiedergibt. Aus dem angedeuteten Sachverhalt folgt, daß statt der 32 möglichen Kristallklassen röntgenometrisch nur 11 Symmetriegruppen zu unterscheiden sind.

Daß aber trotzdem auch mit dieser Methode kristallographisch wichtige Resultate erreicht werden, sollen die folgenden Beispiele dartun. Zunächst empfiehlt sie sich bei Objekten, die zwar eine einheitliche homogene Struktur, aber selten gute Kristallflächen ausbilden, wie z. B. Eis. Bei diesem Körper ergab sich die lauephotographisch festgestellte Symmetrie als dihexagonal-bipyramidal. Aber wegen der Unerkennbarkeit polarer Achsen kann sowohl die ditrigonal-bipyramidale, die hexagonal-trapezoedrische, die dihexagonal-pyramidale als die dihexagonal-bipyramidale Klasse diesen Effekt hervorbringen. Die in der Literatur weit verbreitete Behauptung, daß dieser schwierige Körper rhomboedrisch kristallisiere, war also widerlegt. Aber eine Entscheidung unter den vier genannten Kristallklassen kann erst dann gegeben werden, wenn das vorliegende Lauephotogramm an Hand der oben für die Intensität gegebenen komplizierten Formel diskutiert wird.

Zweckmäßige Verwendung fand die Lauemethode bei der Untersuchung nach bestimmtem Verfahren hergestellter Wolframdrähte in Glühlampen. Das haarfeine, gegen 70 μ dicke Drähtchen wurde in den Primärstrahl gebracht und nach Überwindung einiger Schwierigkeiten ein Lauephotogramm erzeugt, das sich von einem normalen nur durch die Form der Beugungsflecken unterschied. Statt der gewöhnlichen Ellipsen erschienen schmale, verdrehte Rechtecke entsprechend dem Querschnitt der vom Röntgenlicht getroffenen Präparatteile. Es ließ sich erkennen, daß der Faden seiner ganzen Länge nach homogene Kristallstruktur besaß, also einen einzigen Kristall darstellte. Dadurch war die Entstehung des Drahtes aus pulverförmigem festen Ausgangsmaterial als ein Vorgang ganz besonderer Art zweifelsfrei nachgewiesen. Schließlich konnte noch gezeigt werden, daß die Struktur des Fadens die gleiche war wie die der sehr kleinen Partikeln des sogenannten kolloidalen Wolframpulvers, aus dem sich der Draht gebildet hatte.

Für die Schwierigkeit der Methode ist es charakteristisch, daß erst 20 Aufnahmen bei verschiedenen Stellungen des zweikreisigen

Goniometers, auf dem der Faden befestigt war, ausreichende Grundlagen zur Strukturbestimmung lieferten.

Die Modifikationsänderung des Quarzes bei 575°, die unter Erhaltung der Form des Präparates vor sich geht, bedingt oberhalb und unterhalb des Umschlagpunktes verschiedene Lauephotogramme. Mit ihrer Hilfe läßt sich der Symmetriecharakter beider Modifikationen festlegen, außerdem auch die interessante Tatsache, daß die Grundlinien des Gitterbaues beim Umschlag nicht geändert werden. Die Verschiebungen im Gitter vollziehen sich wohl nur in ähnlicher Weise wie es beim oben angegebenen tetartoedrischen „Steinsalzgitter" gegenüber dem gewöhnlichen Braggschen Gitter der Fall ist.

8. Die Debye-Scherrersche Methode.

Mit der Erwähnung des kolloidalen Wolframpulvers wurde bereits das Resultat einer dritten Methode vorweggenommen. Ihre Ausarbeitung ist das Verdienst Debyes und Scherrers, denen wir auch alle auf diesem Wege erreichten schönen Resultate verdanken. Wieder ist monochromatisches Röntgenlicht notwendig. Der zu untersuchende Kristall wird fein gepulvert und zu einem dünnen Stäbchen gepreßt. Das Stäbchen sitzt in einem Hohlzylinder von ca. 5 cm Radius so, daß die Achse des Stäbchens mit der Zylinderachse zusammenfällt. Die Innenwand des Zylinders ist mit lichtempfindlichem Film ausgekleidet. Der Hohlzylinder trägt ein kleines Aluminiumfenster, durch welches das dünn ausgeblendete Primärstrahlbündel senkrecht zur Stäbchenachse einfällt.

Betrachten wir kurz die modifizierte Bragg-Methode, wobei der Kristall K (Fig. 14) automatisch hin und her gedreht wird und die zur Reflexion geeigneten Winkel auf einem halbkreisförmig angebrachten Film F photographisch registriert werden. Wir sehen hier, wie es eine in der Praxis meist kleine Reihe einzelner Neigungswinkel des Primärstrahls und somit auch des Reflexstrahls zum Ebenensatz gibt, bei denen Spiegelung auftritt. Wir können danach den im Debye-Scherrer-Experiment zu erwartenden Effekt bereits voraussehen.

Für jeden innerhalb eines kristallinen Pulverpartikels vorhandenen Ebenensatz können wir die Reihe der $\frac{\vartheta}{2}$-Werte nach der Gleichung $\sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{r\lambda}{2d}$ finden. Nun haben aber in dem Pulver die sehr vielen vom Röntgenlicht getroffenen Teilchen sehr viele zufällige Lagen gegenüber dem Primärstrahl. Es werden sich also nach Wahrscheinlichkeits-

gesetzen stets genügend viel Partikel finden, für welche in bezug auf einen betrachteten Ebenensatz die geeigneten $\frac{\vartheta}{2}$-Werte vorhanden sind. Die Folge müßten Reflexstrahlen sein, die im Winkelabstand ϑ von dem aus dem Kristall heraustretenden Primärstrahl zu suchen sind Da aber die passenden Verdrehungen der Pulverkörnchen nicht nur in der Horizontalebene, sondern auch in allen anderen durch den Primärstrahl gelegten Ebenen statthaben, so müssen wir einen Reflexstrahl mit dem Winkelabstand ϑ in allen Azimuten um den Primärstrahl herum erwarten. Die Reflexstrahlen werden also als Mantellinien eines

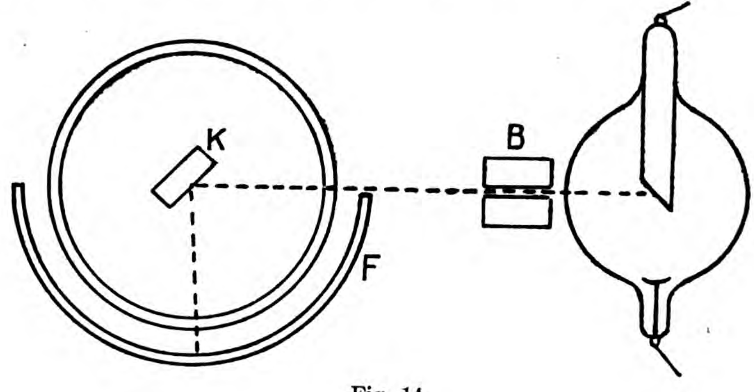


Fig. 14.

mit dem halben Öffnungswinkel ϑ um den Primärstrahl als Achse gelegten Kegels auftreten.

In Analogie mit früheren Darlegungen ergibt sich, daß auch hier nur eine beschränkte Zahl von Ebenensätzen spiegelnd wirksam sein kann, nämlich nur diejenigen, deren Abstand d innerhalb der Grenzen $d_{\max}$ und $\frac{r_{\min}\lambda}{2\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)_{\max}} = \frac{\lambda}{2}$ liegt. Wählt man λ ziemlich hoch, dann finden sich innerhalb der angegebenen Grenzen nur wenige Netzebenenabstände. Ersichtlich können die so ausgewählten Ebensätze auch nur in wenigen Ordnungen spiegeln, so daß eine relativ kleine Zahl von Reflexstrahlenkegeln zu erwarten ist.

Diese Kreiskegel durchdringen den zylindrischen Film in Kurven 4. Grades. Beim Lauephotogramm sind ϑ-Werte über 45^{0} nur beim Diamant gefunden worden. Man kann also im Lauephotogramm bei 4 cm Abstand außer beim Diamant die Beugungsstrahlen stets auf einer

9 × 12-Platte auffangen. Bei dem Debye-Scherrer-Experiment sind aber Schwärzungsstreifen über den ganzen Winkelraum von $\vartheta = 0^0$ bis $\vartheta = 180^0$ verteilt. Schneiden wir also den Film in der vorderen vom Primärstrahl getroffenen Mantellinie auf, so erhalten wir das Bild der Fig. 15. Der Einstichpunkt des Primärstrahls ist infolge Überbelichtung von einem Schwärzungshof umgeben. Das nämliche gilt von dem Austrittspunkt des Primärstrahls. Dazwischen liegen, natürlich symmetrisch zum Austrittspunkt, die verschiedenen feinen Schwärzungsstreifen, deren ϑ auf der Spur einer durch den Primärstrahl und senk-

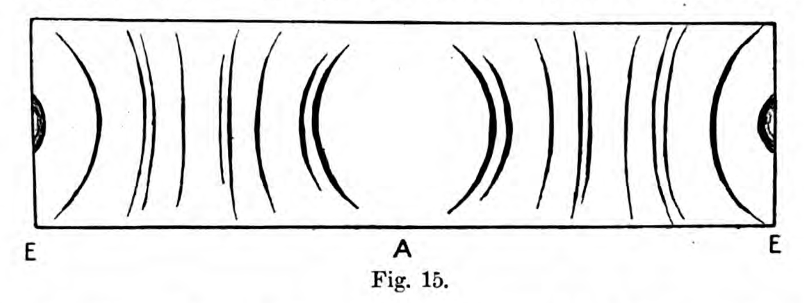


Fig. 15.

recht zur Zylinderachse gelegten Ebene leicht mit dem Maßstab gemessen werden können.

Zur Berechnung gegeben sind also eine Reihe von ϑ-Werten und die zugehörigen, durch Ausphotometrieren des Films festgestellten Intensitäten. Die Bestimmung der Struktur auf Grund dieser Daten hat sich zu einer eigenen zahlentheoretischen Technik ausgewachsen, die von A. Johnsen und O. Toeplitz und mathematisch in der vollkommensten Weise von C. Runge ausgebildet wurde. Es ist danach jedes genügend genaue Debye-Scherrer-Photogramm deutbar, auch wenn andere kristallographische Messungen an der Substanz nie vorgenommen wurden.

9. Resultate der Debye-Scherrer-Methode.

Die Möglichkeit, hochdisperse kristalline Materie auf ihren Gitterbau zu prüfen, macht Probleme lösbar, denen gegenüber die Bragg- und Laue-Methode machtlos sind. Man fand das Raumgitter gepulverter Stoffe, von denen meßbare Kristalle schwer oder gar nicht vorkommen, so von Aluminium, Graphit, Wolfram. Es ergab sich die merkwürdige Tatsache, daß auch der als dritte, amorphe Modifikation des Kohlenstoffs aufgefaßte Ruß nichts weiter ist als gewöhnlicher kristalliner Graphit in äußerst feiner Verteilung. Die Erfahrung hat

gezeigt, daß die Spektrallinien des Photogramms breiter und verwaschener werden, wenn die Durchmesser der einzelnen Pulverkörnchen bis auf nahezu molekulare Dimensionen abnehmen. Bei den Photogrammen des Rußes sind bereits breite und unbestimmte Banden an Stelle der klaren Linien des gepulverten Graphits vorhanden. Die neuesten Arbeiten P. Scherrers stellen sogar eine rechnerische Beziehung zwischen dieser Erscheinung und den in Frage stehenden Durchmessern her.

Vereinzelte Beobachtungen lassen nun darauf schließen, daß auch typische Kolloide aus kristallinen Teilchen aufgebaut sind, deren Durchmesser allerdings bis auf vier Atomabstände heruntergehen. Untere Grenzen für die Anwendbarkeit der Methode scheint es hier gar nicht zu geben, da Debye und Scherrer sogar von wirklichen Flüssigkeiten, z. B. Benzol, charakteristische Schwärzungsbanden im Photogramm erhielten.

Der Kristallograph ist nach diesen Tatsachen genötigt, den auch früher schon als unpräzis empfundenen Begriff „amorph" einer genauen Revision zu unterziehen. Man geht wohl nicht zu weit, wenn man sagt: Amorphe feste Körper gibt es überhaupt nicht; es gibt nur feste Körper (Kristalle) und Flüssigkeiten mit verschiedenen, z. B. bei unterkühlten Gläsern, sehr großen Viskositäten.

Zum Schluß ist noch der Punkt hervorzuheben, in dem unsere kurz angegebenen Beziehungen zwischen Intensität der Reflexionen und Struktur des Gitters angegriffen werden müssen, damit in den Röntgenogrammen Elektronenstellungen innerhalb des Gitters sichtbar werden. Wir erinnern uns, daß wir, gestützt auf Braggs Beobachtungen, die Beugungsfähigkeit eines Atoms proportional dem Quadrat seines Gewichtes setzten. Andrerseits war durch Barkla experimentell bewiesen, daß diese Größe der ersten Potenz des Atomgewichts proportional sei, außerdem hatten frühere Messungen ergeben, daß die Beugungsfähigkeit auch von ϑ abhängig ist. Man bezeichnete sie deshalb vielfach als nicht weiter definierte Funktion ψ, und für den röntgenometrisch arbeitenden Kristallographen ergab sich hieraus stets ein Hindernis der genauen Durchrechnung seiner Photogramme. Debye hat es nun unternommen, statt der Funktion ψ einen auswertbaren mathematischen Ausdruck festzustellen unter der Annahme, daß in Wirklichkeit nicht das ganze Atom, sondern jedes Elektron einzeln beugend wirksam ist. Ein Resultat dieser Theorie ist die von Debye und Scherrer kürzlich gemachte Feststellung, daß im Kristall die bindenden Valenzelektronen nicht auf Kreisen um die Mitten der Ver-

bindungsachsen der Atome rotieren, wie dies im Verfolg Kosselscher Vorstellungen naheliegend wäre. Vielmehr sollen die Elektronen in relativ kleinem Abstand um das Atom gruppiert sein. Bei Salzen wie Lithiumfluorid sitzen nach Debye und Scherrer nicht Atome in den einzelnen Gitterpunkten, sondern Ionen, die bezüglich der Elektronenzahl mit den bekannten chemischen Ionen identisch sind.

Es muß der Zukunft überlassen werden, inwieweit diese Annahmen durch Beobachtungen an anderen Kristallen bestätigt werden. Jedenfalls aber berechtigt die Debye-Scherrersche Diskussion der Messungen zur Hoffnung, daß die Kristall-Röntgenometrie uns nicht nur das Problem der Atomörter, sondern auch das noch schwierigere der Atombindungen experimentell lösen wird.

Greifswald, den 24. Januar 1919.

(Eingegangen 28. Januar 1919.)

Bericht über die Ionisierung durch Kanalstrahlen.

Von **J. Stark.**

(Mit 9 Figuren.)

Inhalt.

Literatur.

1. W. Arnold, Über Lumineszenz. Wied. Ann. **61**, 327, 1897.
2. F. W. Aston, Experiments on a new cathode dark space in helium and hydrogen. Proc. Roy. Soc. **80**, 45—49, 1908.
3. L. W. Austin, On an emission of negatively charged particles produced by canal rays. Phys. Rev. **22**, 312—319, 1906.
4. H. Baerwald, Über die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen ausgelösten Sekundärstrahlen. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 675—680, 1912.
5. H. Baerwald, Über die von Kanalstrahlen ausgelöste Sekundärstrahlung. Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 867—874, 1912.
6. H. Baerwald, Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **41**, 643—669, 1913.
7. H. Baerwald, Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen. (Zur Kritik der Methoden.) Ann. d. Phys. **42**, 1287—1310, 1913.
8. H. Baerwald, Über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen in Gasen und Dämpfen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 789—798, 1914.
9. E. v. Bahr u. J. Franck, Über Ionisation durch positive Ionen. Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 57—68, 1914.
10. Ch. Füchtbauer, Über eine von Kanalstrahlen erzeugte Sekundärstrahlung und über eine Reflexion der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **7**, 153—157, 1906.
11. Ch. Füchtbauer, Über die Geschwindigkeit der von Kanalstrahlen und von Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Metalle erzeugten Strahlen. Phys. Ztschr. **7**, 748—750, 1906.
12. Ch. Füchtbauer, Über Sekundärstrahlen. Ann. d. Phys. **23**, 301—307, 1907.
13. S. E. Ohlon, Das positive Ion als Träger der Lichtemission bei Kanalstrahlenfluoreszenz anorganischer Salze. Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 9—15, 1918.
14. W. J. Pawlow, On the ionization of gases by collision and the ionizing

potential for positive and negative corpuscles. Proc. Roy. Soc. **90**, 398—411, 1914.
15. C. Ramsauer, Über Analogien im Verhalten bewegter Elektronen und Atome gegenüber ruhenden Atomen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 515—533, 1912.
16. B. Saxén, Energiemessungen an Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **38**, 319—354, 1912.
17. H. Seeliger, Über Gasionisation durch Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **12**, 839—842, 1911.
18. J. Stark, Über Ionisierung durchströmter Gase und die unipolare Entladung an glühenden Körpern. Ann. d. Phys. **4**, 402—415, 1901.
19. J. Stark, Über Ionisierung von Gasen durch Ionenstoß. Ann. d. Phys. **7**, 417—439, 1902.
20. J. Stark, Ionentheorie der elektrischen Selbstentladung. Ann. d. Phys. **7**, 919—931, 1902.
21. J. Stark, Der Ionenstoß als Ionisator in neueren Versuchen. Ann. d. Phys. **8**, 815—828, 1902.
22. J. Stark, Einfluß der Temperatur auf die Ionisierung durch Ionenstoß. Ann. d. Phys. **8**, 829—841, 1902.
23. J. Stark, Versuche über die Ionisierung durch den Stoß positiver Ionen. Verh. d. D. Phys. Ges. **6**, 104—120, 1904.
24. J. Stark, Über die Lichtemission der Kanalstrahlen in Wasserstoff. Ann. d. Phys. **21**, 427, 1906.
25. J. Stark, Über die mehrfache positive Ladung chemischer Atome. Phys. Ztschr. **14**, 965—969, 1913.
26. J. Stark, Elektronenaffinität bei der Stoßionisierung von Atomen in chemischen Verbindungen. Verh. d. D. Phys. Ges. **15**, 809—812, 1913.
27. J. Stark u. G. Wendt, Serienemission an festen Metallverbindungen durch Kanalstrahlen. Schwellenwert der erregenden Energie. Ann. d. Phys. **38**, 669—689, 1912.
28. J. J. Thomson, The genesis of the ions in the discharge of electricity through gases. Phil. Mag. **50**, 278—283, 1900.
29. J. J. Thomson, Einige Versuche über Kanalstrahlen. Proc. Cambr. Phil. Soc. **13**, 212—224, 1905; Beiblätter **30**, 971, 1906.
30. W. Völker, Über die Abgabe positiver Elektrizität durch Salze von Alkalien und elektrischen Erden unter der Wirkung von Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **57**, 257—277, 1918.
31. E. Warburg, Über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung. Wied. Ann. **31**, 545—594, 1887.
32. E. Warburg, Über eine Methode, Natriummetall in Geißlersche Röhren einzuführen und über das Kathodengefälle bei der Glimmentladung. Wied. Ann. **40**, 1—17, 1890
33. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Einfluß von Kanalstrahlen auf die elektrischen Eigenschaften von Entladungsröhren. Wied. Ann. **62**, 468—473. 1897.

I. Abtrennung von Elektronen durch Kanalstrahlen von Metallflächen.

§ 1. Einleitung. — Die Natur der Kanalstrahlen[1]) kann heute als aufgeklärt betrachtet werden. Ursprünglich bezog sich der Name Kanalstrahlen nur auf diejenigen Strahlen, welche hinter der Kathode des Glimmstromes aus einem Kanal in ihr austreten. Wie die eingehende Untersuchung ergeben hat, bestehen diese Strahlen aus Atomen und Molekülen, die zum Teil elektrisch ungeladen, zum Teil positiv, zum Teil negativ geladen sind; zwischen die Strahlen neutraler und positiver Atome und Moleküle ist außerdem eine beträchtliche Zahl neutraler Quantenpaare[2]) geschaltet; sie sind Paare aus einem positiven Atom oder Molekül und einem Elektron, welche in der Wiedervereinigung zu einem neutralen Atom oder Molekül begriffen sind.

Nach dieser Feststellung der Natur der Kanalstrahlen in dem ursprünglichen Sinne des Wortes kann die Bezeichnung Kanalstrahlen auf alle Fälle von Strahlen angewandt werden, welche aus einem Gemisch positiver, negativer und neutraler Atome und Moleküle, sowie neutraler Quantenpaare bestehen, die angenähert in derselben Richtung mit Geschwindigkeiten laufen, welche beträchtlich größer sind als die mittlere thermische Geschwindigkeit der sie umgebenden Gasmoleküle.

In diesem Sinne sind auch diejenigen Strahlen als Kanalstrahlen zu bezeichnen, welche vor der Kathode des Glimmstromes oder vor einer Wehnelt-Kathode aus der vor ihr liegenden Glimmschicht heraus nach der Kathode zu laufen. Sobald diese Strahlen die Kathodenoberfläche passiert haben, wurden sie ja ohnedies bereits bisher Kanalstrahlen genannt; sie haben natürlich unmittelbar vor dem Passieren der Kathodenoberfläche dieselbe Zusammensetzung wie unmittelbar nach dem Passieren.

Ferner dürfen als Kanalstrahlen diejenigen Moleküle oder Atome bezeichnet werden, welche mit einer positiven Ladung von einer Anode ausgehen und unter der Wirkung eines vor ihr liegenden Spannungsabfalles eine Geschwindigkeit erlangen, welche die mittlere thermische Geschwindigkeit übersteigt. Die sogenannten Anodenstrahlen sind darum als eine Art von Kanalstrahlen zu bezeichnen, ebenso die von der Spitzenanode des positiven Spitzenstromes weglaufenden Strahlen

---

1) Literatur: W. Wien, Kanalstrahlen, Handbuch d. Rad. IV, 1; Leipzig 1917.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **49**, 188, 1916; **51**, 220, 1916.

und diejenigen Strahlen, welche von der Oberfläche eines glühenden Körpers positiv geladen ausgehen und aus einem vor diesem liegenden elektrischen Feld eine beträchtliche Geschwindigkeit gewinnen.

Streng genommen gehören auch die zweifach positiv geladenen schnellen *He*-Atome aus Radioelementen, die α-Strahlen, zu der Gruppe der Kanalstrahlen. Indes werden sie mit Recht in der Regel für sich allein behandelt, weil sie infolge ihrer sehr großen Geschwindigkeit in ihren Eigenschaften erheblich von den langsameren Kanalstrahlen verschieden sind (15). Demgemäß sind die α-Strahlen auch in dem vorliegenden Bericht nicht berücksichtigt.

Die Ionisierung, d. h. die Abtrennung einer frei beweglichen Elementarladung von einer sie zuvor bindenden entgegengesetzten gleich großen Elementarladung, erfolgt bei den Kanal- wie bei den Kathodenstrahlen (Elektronen) durch den Stoß des Strahlenteilchens auf ein Atom.

Die Verschiedenheit der Massen eines Kanal- und eines Kathodenstrahlteilchens bedingt indes große Unterschiede in der Art der Ionisierung. Die Ionisierung eines Atoms durch einen Kathodenstrahl, mag es einem Molekül in einem Gase oder einer festen Oberfläche angehören, besteht nach den bisherigen Erfahrungen ausschließlich in der Abtrennung eines Elektrons. Infolge des kleinen Volumens des Kathodenstrahlteilchens greift nämlich dieses bei größeren Geschwindigkeiten nicht an der ganzen Atommasse an, sondern nur an den ihm zunächst liegenden Atomteilen. Nur auf ein Elektron oder mehrere Elektronen des Atoms vermag es im Stoß so viel Bewegungsgröße zu übertragen, daß diese von dem Atom sich trennen und frei beweglich werden können.

Anders liegt der Fall bei den stoßenden Atomen der Kanalstrahlen. Dank ihres größeren Volumens, das von der Ordnung desjenigen des gestoßenen Atoms ist, können sie im allgemeinen an einem größeren Teil des gestoßenen Atoms oder an dem ganzen Atom angreifen und somit nicht bloß auf abgetrennte Elektronen, sondern auch auf das ganze Atom Bewegungsgröße übertragen.

Infolge dieser Verhältnisse sind verschiedene Fälle von Ionisierung durch Kanalstrahlen möglich. Diese kann erstens wie im Falle der Kanalstrahlen in einer Abtrennung negativer Elektronen von den gestoßenen Atomen bestehen. Dieser Fall wird in der Literatur auch als Erzeugung von Sekundärstrahlen durch Kanalstrahlen bezeichnet, insofern die abgetrennten Elektronen als „sekun-

däre" Kathodenstrahlen betrachtet werden. Er ist bis jetzt am eingehendsten untersucht worden.

Der zweite Fall der Ionisierung durch Kanalstrahlen besteht darin, daß von dem stoßenden Strahlenteilchen selbst, sei es ein neutraler Strahl, ein Quantenpaar oder ein negativer Strahl, ein Elektron infolge des Zusammenstoßes mit einem ruhenden Atom abgetrennt wird. Soweit diese Selbstionisierung der Kanalstrahlen an der Aufrechterhaltung des Gleichgewichts zwischen neutralen, positiven und negativen Strahlen in einem Kanalstrahlenbündel beteiligt ist, ist sie in diesem Bericht nicht behandelt; sie ist eingehend in dem bereits erwähnten Artikel von W. Wien dargestellt. Hier ist sie lediglich zur Erklärung einiger in Betracht kommender Erscheinungen herangezogen.

Drittens kann der Stoß von Kanalstrahlen auf mehratomige Gasmoleküle oder auf feste Oberfläche zur Abtrennung positiv oder negativ geladener Atome oder Moleküle führen. Dieser Fall ist bis jetzt erst wenig untersucht; er ist im letzten Abschnitt dieses Berichts behandelt.

Die Möglichkeit dieses dritten Falles von Ionisierung durch Kanalstrahlen ist darin begründet, daß, wie bereits erwähnt wurde, das stoßende Kanalstrahlteilchen auf das gestoßene Atom Bewegungsgröße zu übertragen vermag. Die Kanalstrahlen stehen in dieser Hinsicht in der Mitte zwischen den langsameren Gasmolekülen bei mäßigen Temperaturen und den viel schnelleren α-Strahlen. Wie man weiß, durchqueren diese andere Atome, ohne auf sie Bewegungsgröße zu übertragen. Andererseits tauschen langsame Gasmoleküle bei Zusammenstößen Bewegungsgröße aus. Wie zu erwarten ist, gibt es in dieser Hinsicht bei den Kanalstrahlen Fälle, welche demjenigen der α-Strahlen nahestehen. So können schnelle H-Kanalstrahlen auf Atome schwerer Elemente stoßen und sie zur Lichtemission anregen, ohne auf sie eine merkliche Bewegungsgröße zu übertragen, wie von L. Vegard[1]) vermutet, von W. Wien[2]) und mir[3]) nachgewiesen wurde. Es können aber auch Kanalstrahlen bei ihrem Stoß auf leichtere Atome auf diese Bewegungsgröße übertragen, wie ich[3]) zeigte; und die von mehreren Beobachtern nachgewiesene Reflexion von langsamen H-Kanalstrahlen an festen Flächen schließt ja ebenfalls eine Übertragung von Bewegungsgröße in sich.

---

1) L. Vegard, Ann. d. Phys. **41**, 638, 1913

2) W. Wien, Ann. d. Phys. **43**, 955, 1914.

3) J. Stark, Ann. d. Phys. **42**, 163, 1913.

§ 2. Erster Nachweis der Ionisierung durch Kanalstrahlen. — W. Arnold (1) hat im Jahre 1897 beobachtet, daß eine Platte, welche von Kanalstrahlen im engeren Sinne getroffen wird, rasch sowohl eine positive wie eine negative Ladung verliert. Er ließ jedoch unentschieden, ob die Kanalstrahlen das Gas vor der Platte leitend machen oder ob sie von der Oberfläche der Platte positive und negative Ionen abtrennen.

In demselben Jahre zeigten E. Wiedemann und G. C. Schmidt (33), daß ein Gas von Kanalstrahlen leitend gemacht wird. Sie fanden nämlich, daß man durch das durchstrahlte Gas zwischen zwei Elektroden quer zu dem Kanalstrahlenbündel schon mit 2 Volt elektromotorischer Kraft einen ziemlich starken Strom senden kann.

Im Jahre 1900 sprach dann J. J. Thomson (28) den allgemeinen Satz aus, daß positive und negative Ionen, wenn ihre kinetische Energie hinreichend groß ist, durch ihren Stoß neutrale Atome zu ionisieren vermögen, indem sie von ihnen negative Elektronen abtrennen. Er wendete selbst diesen Satz auf die positiven Ionen an, welche auf die Kathode des Glimmstromes zufliegen und bei Anwesenheit von Kanälen hinter ihr als Kanalstrahlen auftreten; auf ihren Stoß führte er die Ionisierung dicht vor der Kathode zurück. Ich habe dann (1902) diesen Gedanken ausführlich behandelt (18, 19, 20, 21). Und da bereits damals die Ionisierung in Gasen in den meisten Fällen als eine Abtrennung negativer Elektronen von neutralen Atomen erkannt war, so bestand schon seit 1900 für den Kenner kein Zweifel mehr, daß schnelle positive Ionen — dafür wurden die Kanalstrahlen damals noch ausschließlich gehalten — durch ihren Stoß von neutralen Atomen Elektronen abtrennen können, mögen die Atome Gasmolekülen oder festen Oberflächen angehören.

Nichtsdestoweniger erschien der Nachweis wünschenswert, daß diese theoretisch erwartete Erscheinung tatsächlich ist. Diesen Nachweis führten unabhängig voneinander J. J. Thomson (29), Ch. Füchtbauer (10) und L. W. Austin (3). Thomson ließ Kanalstrahlen hinter der Kathode eines Glimmstromes schief zu ihrer Achse auf eine Metallplatte auffallen. Lud er diese negativ auf 80 Volt gegen die geerdete Kanalstrahlenkathode, so ging von der Auftreffstelle ein Strahlenbündel aus, das gemäß seiner leichten magnetischen Ablenkbarkeit aus Kathodenstrahlen bestand. Es trennten somit die Kanalstrahlen durch ihren Stoß auf die metallische Oberfläche Elektronen ab; durch das im Gasraum liegende elektrische Feld wurde deren Geschwindigkeit so vergrößert, daß sie beobachtbar wurden.

Füchtbauer und Austin ließen ein und dasselbe Kanalstrahlenbündel hinter einer geerdeten Glimmstromkathode einmal in einen geschlossenen Käfig und einmal auf eine Metallplatte fallen und maßen in beiden Fällen die Stärke des durch ein Galvanometer zur Erde fließenden Stromes. Der Käfig hielt sowohl die in ihn tretenden Kanalstrahlen nahezu restlos fest, als auch zum größten Teil die Ladungen, welche sie durch ihren Stoß auf die Käfigwand frei machten; dagegen konnten diese abgetrennten Ladungen von der frei stehenden Platte sich entfernen, ebenso die an ihr reflektierten Kanalstrahlen. Nun ergab sich der Strom i_k von dem Käfig erheblich kleiner als der Strom i_p von der Platte, beide waren positiv. Hieraus schlossen Füchtbauer und Austin, daß die Differenz $i_p—i_k$ bedingt werde durch die Abgabe negativer Ladung von Seite der Metallplatte unter der Wirkung der auftreffenden Kanalstrahlen. Daß diese negative Ladung aus Elektronen bestand, schlossen die beiden Forscher, insonderheit Austin auf Grund besonderer Versuche, daraus, daß die abgetrennten negativen Ladungen schon durch schwache magnetische Felder wie langsame Kathodenstrahlen abgelenkt werden konnten.

§ 3. Ionisierung durch Kanalstrahlen an der Kathode des Glimmstromes, Ionisierungsspannung. Vor der Kathode des Glimmstromes findet, wie zuerst J. J. Thomson (28) erkannt hat, eine zweifache Ionisierung statt. Seine Ansicht hierüber ist in folgenden Worten enthalten: „Das Ergebnis einer solchen Untersuchung führt zu der Folgerung, daß ein Ionisierungszentrum dicht an der Kathode und das andere in der negativen Glimmschicht ist. Gemäß der in dieser Abhandlung vertretenen Ansicht stellen diese Zentren wechselseitig abhängige und sozusagen sich erneuernde Systeme dar, insofern die Ionisierung in der negativen Glimmschicht von den aus dem Zentrum an der Kathode kommenden Elektronen herrührt, die Ionisierung dicht an der Kathode dagegen von den positiven Ionen bewirkt wird, welche von dem Zentrum in der negativen Glimmschicht kommen.“

Diesen Gedanken Thomsons habe ich dann in folgender Weise ausgebaut (19). Die Abtrennung eines Elektrons von seinem Atom erfordert eine gewisse Arbeit entgegen der Kraft zwischen Elektron und positivem Atomrest. Die kinetische Energie des positiven Ions muß darum oberhalb eines gewissen Schwellenwertes liegen, wenn es befähigt sein soll, durch seinen Stoß ein Elektron von seinem Atom abzutrennen. Läßt man also das positive Ion seine kinetische Energie aus dem freien Fall durch eine Spannungsdifferenz gewinnen, so muß ein bestimmter kleinster Wert dieser Spannungs-

differenz, „die Ionisierungsspannung“, bestehen, bei dessen Unterschreitung die Stoßionisierung durch positive Ionen aufhört.

In Anwendung auf die Vorgänge vor der Kathode des Glimmstromes läßt sich folgern, daß der Spannungsabfall vor dieser, gemessen von ihrer Oberfläche bis zur negativen Glimmschicht, „der Kathodenfall“, nicht unter einen bestimmten kleinsten Wert sinken kann. Wie E. Warburg (31, 32) gezeigt hat, ist dies tatsächlich der Fall; der kleinste Wert des Kathodenfalls des Glimmstromes heißt bekanntlich der normale Kathodenfall. Dieser stellt also die Ionisierungsspannung der positiven Ionen an der Kathode des Glimmstromes dar.

Dieser Satz muß indes noch genauer gefaßt werden. Es sind zwei Fälle von Ionisierung an der Kathode des Glimmstromes möglich. Erstens können die positiven Ionen, wenn sie an der Oberfläche der Kathode eintreffen, die unmittelbar an ihr liegenden Gasmoleküle ionisieren, zweitens mögen sie die Metallatome der Oberfläche selbst treffen und aus diesen Elektronen abtrennen. Wie früher, so ziehe ich auch jetzt noch die Ansicht vor, daß bei normalem Kathodenfall in der Mehrzahl der Fälle die Ionisierung durch die positiven Ionen an den Gasmolekülen erfolgt, welche unmittelbar an der Kathodenoberfläche liegen. Diese befinden sich freilich in einem anderen Zustand als die frei im Gasraum herumschwirrenden Moleküle; sie sind nämlich durch Kräfte an die Metalloberfläche gebunden. Diese Kräfte mögen lediglich eine Adsorption einer sehr dünnen Gashaut oder eine Art chemischer Bindung der Gasmoleküle an die Metalloberfläche bewirken; zur Kennzeichnung der Einwirkung des Metalls auf die Moleküle an seiner Oberfläche benützte ich in vielleicht wenig glücklicher Weise das Wort katalytisch.

Insofern die Gasmoleküle, welche bei normalem Kathodenfall an der Kathodenoberfläche ionisiert werden, fest an diese gebunden sind und nicht mehr in demselben Zustand wie die freien Gasmoleküle sich befinden, kann man sie als eine feste Oberfläche betrachten und ihre Ionisierung unter den Fall der Abtrennung negativer Elektronen von Metallflächen rechnen. Unter diesem Gesichtspunkt tut man besser, statt von einer Ionisierung (katalytisch beeinflußter) gebundener Gasmoleküle an einer Metallkathode zu sprechen, sie als Ionisierung einer Oberflächenhaut zu bezeichnen.

Daß Metallflächen in chemisch aktiven Gasen mit einer fest an ihnen haftenden Haut sich bedecken, ist bekannt. Fallen darum die langsamen positiven Ionen aus dem normalen Kathodenfall auf die

Oberfläche auf, so stoßen sie zunächst auf die Atome der Oberflächenhaut und ionisieren diese. Schnelle Kanalstrahlen freilich, wie sie weiter unten behandelt werden, durchfliegen die Oberflächenhaut und stoßen auf die Metallatome unter ihr.

Daß bei der Ionisierung durch die langsamen positiven Ionen des normalen Kathodenfalls die Oberflächenhaut auf der Kathode in erster Linie in Frage kommt, wird durch folgende Erscheinung bestätigt oder läßt sich umgekehrt aus ihr folgern. Wie besonders E. Warburg (31, 32) gezeigt hat, haben schon ganz geringe Spuren eines beigemischten fremden Gases einen großen Einfluß auf den Wert des Kathodenfalls in einem Gase. So fand er den Kathodenfall an Platin in Stickstoff, der Spuren von Wasserdampf und Sauerstoff enthielt, zu 260 Volt, nach sorgfältiger Trocknung stieg er bei Anwesenheit von Spuren von Sauerstoff auf 343 Volt, in reinem Stickstoff dagegen betrug er 232 Volt.

Gemäß den vorstehenden Darlegungen ist der normale Kathodenfall an Metallen in chemisch aktiven Gasen weder für das freie Gasmolekül noch für das Kathodenmetall charakteristisch, sondern er ändert sich für dasselbe Gas von Metall zu Metall, je nach dessen Einfluß auf die an seiner Oberfläche gebundenen Moleküle. Diese Folgerung der Theorie wird durch die Erfahrung bestätigt.

Der zweite mögliche Fall von Ionisierung bei normalem Kathodenfall, die Abtrennung von Elektronen aus der Metallfläche selbst, ist nur für Gase zu erwarten, welche ebenso wie zwischen ihren eigenen Molekülen auch zwischen diesen und Metallatomen keine Kräfte betätigen. Es sind dies die Edelgase. Unter ihnen kommt an erster Stelle in dieser Hinsicht das Helium in Betracht. Die Edelgase lehnen ja jegliche chemische Bindung ab und Helium zeigt selbst bei tiefen Temperaturen noch keine erhebliche Adsorption an festen Oberflächen. Der Kathodenfall in ganz reinem Helium, Neon und Argon stellt darum den Schwellenwert dar, oberhalb dessen die kinetische Energie eines He^{+}-, Ne^{+}- und A^{+}-Ions liegen muß, wenn durch seinen Stoß aus der Oberfläche des angegebenen Metalls ein Elektron abgetrennt werden soll.

§ 4. Messungen des normalen Kathodenfalls des Glimmstromes. — Nach diesen Darlegungen seien nunmehr einige Messungen des normalen Kathodenfalls aus der Literatur wiedergegeben. Derartige Messungen sind in großer Zahl ausgeführt worden; sie sind zusammengestellt von E. Gehrcke im III. Band des Handbuches der Radiologie

(Herausgeber E. Marx) S. 202. Ich entnehme aus der hier mitgeteilten Tabelle die folgenden Zahlen für den normalen Kathodenfall in Volt.

Tabelle I.

Gas	*Pt*	*Hg*	*Ag*	*Cu*	*Fe*	*Zn*	*Al*	*Mg*	*Na*	*Na*+*K*	*K*
H_2	300		295	300	290	280	190	168	185	169	172
N_2	232		226					207	178	125	170
He	165	226	162	177	161	143	141	125	80	78,5	69
A	163	142,5								63	

Zum Verständnis dieser Tabelle sei noch einmal betont, daß die Werte des Kathodenfalls für die chemisch aktiven Gase nicht für die Metalle an sich charakteristisch sind, sondern sich auf die an der Oberfläche der Metalle sitzende Haut beziehen; so sind z. B. eine *Na*- und *K*-Kathode in H_2 und N_2 mit einer Hydrid- und Nitridhaut bedeckt. Allein die Werte für *He* und *A* beziehen sich auf die Abtrennung negativer Elektronen von der Metallfläche selbst.

An der Tabelle I fällt zunächst auf, daß der Kathodenfall für ein jedes Metall in H_2 und N_2 erheblich größer ist als in *He*. Dieser Unterschied erklärt sich in erster Linie in folgender Weise. In H_2 und N_2 vollzieht sich die Ionisierung (Abtrennung negativer Elektronen) an gebundenen *H*- und *N*-Atomen in der Oberflächenhaut, nicht ausschließlich an Metallatomen, wie es in reinem *He* der Fall ist. Die Ionisierungsarbeit an *H*- und *N*-Atomen ist zumeist größer als an den Atomen der Metalle, das gleiche gilt darum für die Werte des Kathodenfalls in H_2 und N_2 (Ionisierung von *H*- und *N*-Atomen) und in *He* (Ionisierung von Metallatomen).

Wie weiter an der Tabelle I auffällt, ist die Ionisierungsspannung (Kathodenfall) des Heliums für die Alkalien am kleinsten, dann folgt diejenige für die alkalischen Erden, noch größer ist diejenige für die Schwermetalle. Hieraus ist zu folgern, daß die Abtrennung negativer Elektronen von den Atomen der Alkalien weniger Arbeit erfordert als im Falle der übrigen Metalle. Diese Folgerung läßt sich ja auch aus der Erscheinung ziehen, daß die Dämpfe der Alkalien in der Bunsenflamme stärker ionisiert sind und auch viel intensiver die Emission ihrer Serienlinien zeigen als die Dämpfe anderer Metalle.

Lehrreich ist endlich an der Tabelle I, daß der Kathodenfall in Argon für die verschiedenen Metalle in den drei ange-

gebenen Fällen etwas kleiner ist als derjenige in Helium. Da der Kathodenfall in Argon wohl ebenso wie derjenige in Helium die Ionisierungsspannung für das reine Metall darstellt, so ist jener Unterschied in folgender Weise zu deuten. Die Energie des abgetrennten Elektrons in bezug auf die Metalloberfläche ist die gleiche, mag das Elektron durch den Stoß eines He^{+}- oder eines A^{+}-Ions abgetrennt sein; indes ist die Abtrennungsarbeit und somit der Wirkungsgrad der Ionisierung (Energie im Verhältnis zur Abtrennungsarbeit) im allgemeinen von Ionisator zu Ionisator verschieden, und zwar ist sie in dem vorliegenden Falle für das A^{+}-Ion kleiner als für das zehnmal leichtere He^{+}-Ion.

Nachdem durch die vorstehenden Darlegungen die Hauptzüge der Erscheinung der Ionisierung durch die positiven Ionen im normalen Kathodenfall des Glimmstromes klargestellt sind, seien noch folgende ergänzende Bemerkungen gemacht. Es ist oben nur von der Ionisierung durch die positiven Ionen die Rede, obwohl in den Kanalstrahlen, welche auf die Kathode des Glimmstromes zulaufen, neben positiven auch neutrale Strahlen enthalten sind und auch diese bei genügender Energie durch ihren Stoß Ionisierung zu bewirken vermögen. Indes kommen bei Herstellung einer frei zu durchfallenden Spannungsdifferenz, welche die zur Ionisierung eben ausreichende Energie liefert, tatsächlich nur diejenigen positiven Ionen in Betracht, welche die ganze Spannnungsdifferenz positiv geladen durchliefen, nicht die neutralen Strahlen, welche nur einen Teil der Spannungsdifferenz positiv, den übrigen neutral durchliefen und darum keine so große kinetische Energie wie jene gewinnen konnten.

Sowohl die Energie eines abgetrennten Elektrons in bezug auf sein Atom oder seine Metallfläche wie erst recht die Ionisierungsarbeit ist erheblich größer als die mittlere thermische Energie eines Gasmoleküls bis zu 1000^{0}. Infolgedessen muß, worauf ich frühzeitig hinwies (22), der normale Kathodenfall sowohl wie der anormale bis zu etwa 1000^{0} unabhängig von der Temperatur sein. Dies wurde in der Tat von G. C. Schmidt[1]) für den normalen, von mir[2]) für den anormalen Kathodenfall gezeigt.

Durch ein magnetisches Feld wird wohl die Bahn, aber nicht die kinetische Energie positiver und negativer Ionen beeinflußt. Wenn aber der normale Kathodenfall des Glimmstromes, wie es oben dar-

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 1, 625, 1900.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. 12, 1, 1903.

gelegt ist, eine rein energetische Bedingung für den Eintritt der Ionisierung an der Kathodenfläche durch den Stoß positiver Ionen darstellt, so darf ein magnetisches Feld den normalen Kathodenfall nicht verändern. Dies trifft, wie ich zeigte[1]), in der Tat zu.

§ 5. Geschwindigkeit der von langsamen Kanalstrahlen abgetrennten Elektronen. — Nach den vorausgehenden Darlegungen werden von der Oberfläche der Kathode des Glimmstromes durch den Stoß der auftreffenden positiven Ionen negative Ionen abgetrennt. Diese sind negative Elektronen. Denn die von der Oberfläche der Kathode kommenden im Kathodendunkelraum beschleunigten negativen Strahlen (Kathodenstrahlen) sind ja gemäß ihrer magnetischen Ablenkung negative Elektronen.

Es erhebt sich die Frage nach der Geschwindigkeit der Elektronen, welche im normalen Kathodenfall von der Oberfläche der Kathode abgetrennt werden. Diese Frage läßt sich auf Grund interessanter Beobachtungen und Messungen von F. W. Aston (2) beantworten. Wie dieser Forscher zeigte, tritt in Helium und Wasserstoff bei 200 bis 800 Volt Kathodenfall unmittelbar an der Kathode des Glimmstromes ein Dunkelraum auf, der viel kürzer (0,02—0,1 cm) als der gewöhnliche Dunkelraum (0,4—3,8 cm) ist. Aston deutet diesen neuen Dunkelraum mit Recht in folgender Weise. Von der Kathode gehen die langsamen Elektronen aus, welche durch den Stoß positiver Ionen abgetrennt werden. Sie erhalten, indem sie das elektrische Feld vor der Kathode frei durchfallen, kinetische Energie. Wenn diese gleich der Ionisierungsspannung der Gasmoleküle geworden ist, auf welche sie stoßen, dann ionisieren sie diese und regen die entstehenden positiven Ionen gleichzeitig zu Lichtemission an. In derjenigen Ebene also, welche gegen die Kathode eine Spannungsdifferenz gleich der Ionisierungsspannung des Füllgases für Elektronenstoß besitzt, tritt Leuchten auf und liegt somit das Ende des auf der Kathode sitzenden Dunkelraumes. Aston hat die auf diesem liegende Spannungsdifferenz angenähert (15 bzw. 30 Volt) bestimmt und sie in guter Übereinstimmung mit den Ionisierungsspannungen des Wasserstoffs und Heliums für Elektronenstoß (11,5 bzw. 20,5 Volt) gefunden.

Aus der Übereinstimmung zwischen diesen Ionisierungsspannungen und den von Aston ermittelten Spannungsdifferenzen sowie aus der Schärfe des Einsetzens der Lichtemission am Ende des kurzen Dunkelraums folgt nun, daß die Geschwindigkeit, welche die abge-

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **12**, 31, 1903.

trennten Elektronen aus der Kathodenoberfläche (Aluminium) infolge des Stoßes positiver Ionen in den Gasraum mitbringen, in der Mehrzahl der Fälle kleiner als 4 Volt sein muß.

§ 6. Ionisierung durch Kanalstrahlen von einem glühenden Körper an einer Kathode. — Von einem glühenden Körper werden außer negativen Elektronen im allgemeinen auch positive Ionen abgegeben. Wie es bei den Ionen in der negativen Schicht des Glimmstromes der Fall ist, kann man die von einem glühenden Körper abgegebenen positiven Ionen durch ein elektrisches Feld auf ihrer freien Weglänge so stark beschleunigen lassen, daß sie durch ihren Stoß von Gasmolekülen oder einer Metallfläche Elektronen abzutrennen vermögen.

Diesen Gedanken habe ich (23) in folgender Weise geprüft. In einer kleinen 2,5 cm weiten Glaskugel stand einem kurzen weißglühenden Kohlenfaden (5,8 Volt Klemmspannung) in 6 mm Abstand ein 2 mm dicker Kupferstift gegenüber. Zwischen Stift und Faden wurde eine Spannungsdifferenz hergestellt, so daß dieser positiv, jener negativ war. Die Spannungsdifferenz wurde von kleinen bis zu großen Werten variiert und gleichzeitig die Stromstärke gemessen. Dies geschah für eine Reihe von Drucken des Füllgases (Stickstoff mit etwas Sauerstoff). So wurden Kurven erhalten, wie sie in Fig. 1 dargestellt sind.

Diese Kurven sind in folgender Weise zu deuten. Für eine Spannungsdifferenz unterhalb 320 Volt besteht die Stromstärke zwischen Kohlenanode und Stiftkathode in der Strömung der positiven Ionen, welche von dem glühenden Kohlenfaden abgegeben werden. Warum die Stromstärke zwischen 100 und 300 Volt nicht gesättigt ist, sondern langsam ansteigt, ist weiter unten (§ 11) erklärt. Oberhalb von 320 Volt Spannungsdifferenz zeigen nun die Strom-Spannungskurven nach einem Wendepunkt einen sehr raschen Anstieg. Dieser rührt daher, daß für eine so große Spannungsdifferenz die positiven Ionen von der Kohle her zum Teil ihre Ionisierungsspannung für die Gasmoleküle oder die Kathodenoberfläche durchlaufen haben und durch ihren Stoß Elektronen abtrennen. Ihre Stromstärke wird dann durch diejenige dieser Elektronen und durch die Stromstärke der von diesen neu erzeugten positiven Ionen erhöht. Der kleinste Wert der Spannungsdifferenz, bei welcher der Wendepunkt im Anwachsen der Stromstärke sich zeigt, ist die Ionisierungsspannung der positiven Ionen für Abtrennung negativer Elektronen aus der Gashaut an der Oberfläche der Kupferkathode.

Dieser Wert (320 Volt) muß, wenn die bisher vorgetragenen Theorien richtig sind, übereinstimmen mit dem normalen Kathodenfall des Glimmstromes unter den von mir gewählten Versuchsbedingungen. Dies war in der Tat der Fall. Wurde nämlich zwischen der Kohlenanode und der Kupferkathode ein Glimmstrom mit normalem Kathodenfall hergestellt, so betrug dessen Wert 320 Volt.

Die vorstehenden unter den hier entwickelten theoretischen Gesichtspunkten angestellten Beobachtungen bilden eine wertvolle Be-

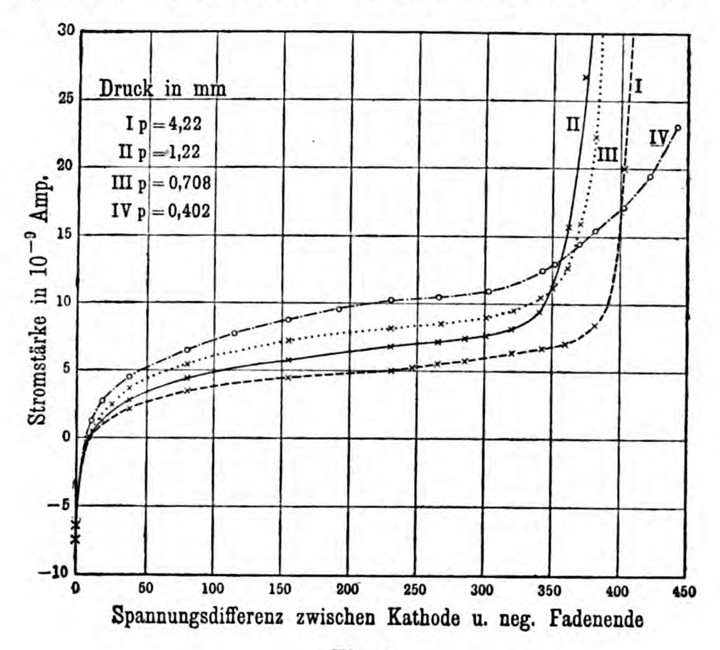


Fig. 1.

stätigung der von mir gegebenen Theorie des normalen Kathodenfalls. Ähnliche Beobachtungen waren übrigens schon vor mir gelegentlich gemacht (J. A. Mc Clelland, später O. W. Richardson, H. A. Wilson), aber erst von mir (21) in dem vorstehenden Sinne gedeutet worden.

§ 7. Erscheinungen bei der Abtrennung von Elektronen durch schnelle Kanalstrahlen. — Unter schnellen Kanalstrahlen sind hier Kanalstrahlen verstanden, welche durch einen Kathodenfall größer als 3000 Volt erzeugt wurden. Ihre ionisierende Wirkung tritt uns in zwei Fällen entgegen. Sie können nämlich erstens auf die

Kathodenoberfläche des Glimmstromes selbst auffallen und aus ihr Elektronen abtrennen, oder sie können aus Kanälen hinter der Kathode austreten und außerhalb des sie erzeugenden Glimmstromes auf die Oberfläche eines festen Körpers stoßen. Bis jetzt ist hauptsächlich der zweite Fall der Gegenstand von Untersuchungen gewesen.

Dieser Fall ist in mehrfacher Hinsicht verwickelter als die Abtrennung von Elektronen durch die langsamen posstiven Strahlen von der Oberfläche der Kathode bei normalem Kathodenfall des Glimmstromes.

Erstens treten in jenem Falle neben den positiven Strahlen eines Kanalstrahlenbündels auch die neutralen Strahlen als Ionisatoren in Wirkung. Wie H. Baerwald (5) nachgewiesen hat, unterscheidet sich die Abtrennung negativer Elektronen durch neutrale Strahlen hinsichtlich der Menge der abgetrennten Elektronen nicht von der Wirkung der positiven Strahlen, ein Verhältnis, das ja von vornherein wahrscheinlich ist. Indes tritt in ihrem Falle nicht bloß die Abtrennung von Elektronen aus der gestoßenen Oberfläche, sondern auch die Abtrennung negativer Elektronen von den stoßenden neutralen Strahlenteilchen selbst ins Spiel. Auf diesen Punkt wird weiter unten bei der Geschwindigkeit der Sekundärstrahlen zurückzukommen sein.

Zweitens vermögen die schnellen Kanalstrahlen, wie ich und Wendt[1]) (2) gezeigt haben, durch die oberste Atomschicht einer festen Oberfläche unter diese in das Innere eines festen Körpers einzudringen im Unterschied von den langsamen Strahlen, welche nur auf die an der Oberfläche eines festen Körpers liegenden Atome stoßen. Die in jenem Falle durch den Stoß der Kanalstrahlen abgetrennten Elektronen kommen also zum Teil aus dem Innern einer festen Oberflächenschicht.

Drittens vermögen schnelle Kanalstrahlen auch die von ihnen gestoßenen Gasmoleküle vor einer festen Metallfläche zu ionisieren. Mit den von dieser ausgehenden Elektronen mischen sich darum Elektronen und positive Ionen im Gasraum. Zwischen der Metallplatte oder dem Auffänger, auf welche oder in welchen die Kanalstrahlen fallen, und der geerdeten Kathode des Glimmstromes stellt sich darum im allgemeinen ein Strom her, sowie zwischen ihnen eine kleine Spannungsdifferenz, z. B. eine Voltadifferenz vorhanden ist. Dieser „Gasstrom“ lagert sich über den Strom, der aus der Metallplatte oder dem Auffangekäfig infolge der positiven Ladung der absorbierten Kanalstrahlen oder infolge der Abtrennung negativer Elektronen abfließt.

---

1) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. **38**, 921, 1912.

Dieser Strom aus Metallplatte bzw. Auffänger i_m bzw. i_a setzt sich also im allgemeinen aus mehreren Teilen zusammen: dem Strom der abgetrennten Elektronen i_e, dem Strom i_p bzw. i_n der positiven bzw. negativen absorbierten Kanalstrahlen, dem Strom i_i der von den Kanalstrahlen aus der Oberfläche abgetrennten positiven Ionen und dem Strom i_g im ionisierten Gas. Es gilt demnach $i_m = i_e - i_i + i_p - i_n \pm i_g$. Ist der Auffänger ein größerer Käfig mit einem kleinen Loch für den Eintritt der Kanalstrahlen, so ist für ihn $i_i = i_e = 0$. i_p und i_n haben für ihn infolge der Zurückhaltung der reflektierten Kanalstrahlen einen anderen Wert i_p' und i_n' als für die Metallplatte; das gleiche gilt infolge der Abweichung in Form, Größe und Material von dem Gasstrom i_g bzw. i_g'. Es gilt also $i_a = i_p' - i_n' \pm i_g'$.

Füchtbauer (10), Austin (3), Saxén (16) und Baerwald (5) haben durch Messung der Stromstärken i aus einer Metallplatte (i_m) und einem Auffängerkäfig (i_a) die Menge i_e der durch die Kanalstrahlen von der Metallplatte abgetrennten Elektronen (Sekundärstrahlen) zu ermitteln gesucht, indem sie $i_m - i_a = i_e + i_p - i_p'$ setzten statt $i_m - i_a = i_e - i_i + (i_p - i_p') + (i_n - i_n') + (i_g - i_g')$. Die Differenz $i_p - i_p'$ stellt die Menge der reflektierten positiven Strahlen, $i_n - i_n'$ die Menge der reflektierten negativen Strahlen dar. Daß sie dabei $i_n - i_n'$ vernachlässigten, fiel wohl nicht ins Gewicht; auch hätten sie $i_p - i_p'$ gleich Null setzen dürfen. Die Reflexion der Kanalstrahlen ist nämlich, wie Saxén (6) in Übereinstimmung mit optischen Beobachtungen von mir und Steubing[1]) feststellte, oberhalb von 3000 Volt deswegen sehr gering, weil, wie bereits bemerkt wurde, schnelle Kanalstrahlen in feste Oberfläche eindringen und in ihnen stecken bleiben. Bei großer Geschwindigkeit darf also $i_p - i_p' = i_n - i_n' = 0$ gesetzt werden.

Indes erscheint es bedenklich, daß die genannten Forscher den Gasstrom vernachlässigten oder vielmehr $i_g - i'_g = 0$ setzten. Dies mag der Grund sein, warum die Resultate von Füchtbauer und Saxén nicht übereinstimmen, obwohl sie mit derselben Methode erhalten wurden. So gibt Füchtbauer an, daß sich die Metalle hinsichtlich der von ihnen abgegebenen Menge der Sekundärstrahlen gemäß der Voltaschen Spannungsreihe ordnen. Saxén dagegen findet einen derartigen Zusammenhang nicht.

Unter diesen Umständen besitzen die betrachteten Messungen nur qualitativen Wert. Außer der Feststellung der Abtrennung negativer Elektronen durch Kanalstrahlen haben sie übereinstimmend vor allem

---

1) J. Stark u. W. Steubing, Ann. d. Phys. 28, 995, 1909.

folgendes Verhältnis ergeben. Die Menge der von einer Metallplatte abgetrennten Elektronen nimmt vom Einfallswinkel Null mit wachsendem Winkel zu. Diese Erscheinung erklärt Füchtbauer mit Recht aus dem Eindringen der Kanalstrahlen in die Oberflächenschicht der Metallplatte. Bei schiefem Einfall verlaufen die Kanalstrahlen mehr in nächster Nähe der Oberfläche als bei senkrechtem Einfall; die von ihnen abgetrennten und mit Geschwindigkeit begabten Elektronen brauchen darum keine so dicke Metallschicht zu durchdringen bis zum Austritt in den Gasraum und werden somit weniger absorbiert als diejenigen Sekundärstrahlen, welche bei senkrechtem Einfall der Kanalstrahlen in größerer Tiefe unter der Metalloberfläche zur Emission gebracht werden.

§ 8. Geschwindigkeit und Menge der durch schnelle Kanalstrahlen abgetrennten Elektronen. — Mehr quantitativen Wert als die gekennzeichneten Beobachtungen von Füchtbauer (11, 12), Austin, Saxén und Baerwald haben spätere Messungen von Baerwald (6, 7). Sie wurden in folgender Weise ausgeführt. Aus einer 0,6 mm weiten Kapillare trat ein von einem Glimmstrom erzeugtes Kanalstrahlenbündel in den hoch evakuierten Beobachtungsraum; hier fiel es unter einem Einfallswinkel von etwa 60^0 auf eine Metallplatte. Dieser gegenüber war hinter einem geerdeten Drahtnetz ein Auffängerkäfig aufgestellt. Zwischen Metallplatte und Drahtnetz war eine Spannungsdifferenz hergestellt, welche negative Ladungen nach der Metallplatte zu, positive Ladungen von ihr weg beschleunigte. War die Spannungsdifferenz Null, so konnten alle Sekundärstrahlen (Elektronen), welche durch die Kanalstrahlen von der Metallplatte abgetrennt wurden, diese verlassen und der größere Teil von ihnen flog durch das geerdete Drahtnetz in den Auffänger. Wurde die Spannungsdifferenz über Null erhöht, so wurden von ihr zunächst die langsamsten Sekundärstrahlen nach der Metallplatte zurückgetrieben, der Auffängerstrom wurde darum kleiner. Bei weiter steigender Spannungsdifferenz wurden auch die schnelleren Sekundärstrahlen zur Metallplatte zurückgeholt und der Auffängerstrom wurde noch kleiner. In dieser Weise erhielt Baerwald die Kurven der Fig. 2. In dieser sind für Wasserstoff-Kanalstrahlen, die auf eine Aluminiumplatte fielen, bei verschiedenen Werten des Kathodenfalls (ausgedrückt in Millimeter Funkenstrecke zwischen Messingkugeln von 1 cm Durchmesser) als Abszissen die Spannungsdifferenzen zwischen Platte und Drahtnetz, als Ordinaten die Auffängerströme gemessen in Zentimeter-Ausschlag des verwendeten Galvanometers angetragen.

Wie man aus diesen Kurven ersieht, stellt sich bei größeren Spannungsdifferenzen eine positive Ladung im Auffänger ein. **Baerwald** deutet sie als die Ladung der positiven Strahlen, welche aus

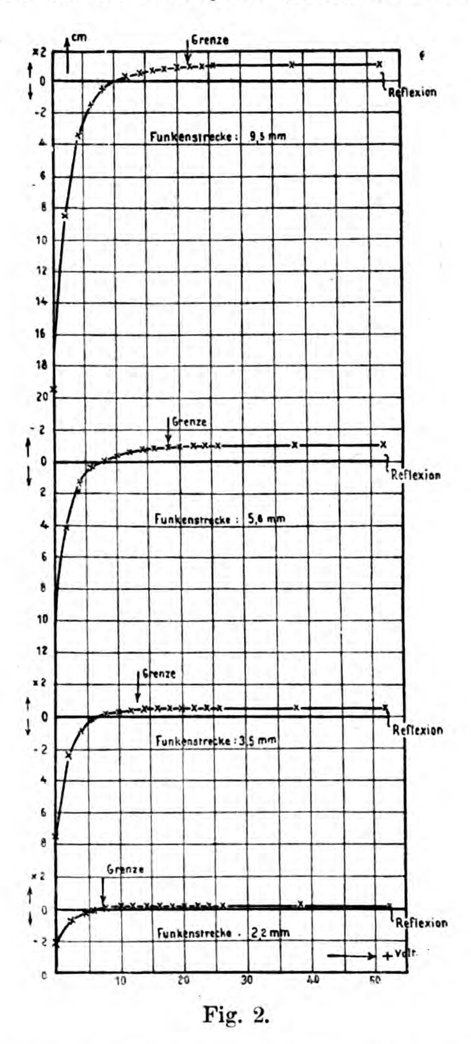


Fig. 2.

dem Kanalstrahlenbündel heraus an der Metallplatte reflektiert werden. Es erscheint zweifelhaft, ob diese Auffassung richtig ist. Ihr gemäß würde nämlich auch oberhalb einer Geschwindigkeit von 10000 Volt eine merkliche Reflexion der Kanalstrahlen statthaben und diese Re-

flexion würde nicht einmal merklich mit der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen sich ändern. Diese beiden Auslegungen stehen indes im Widerspruch zu den bereits erwähnten Beobachtungen von Saxén, mir und Steubing, nach welchen bei so großen Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen keine merkliche Reflexion statthat. Die von Baerwald beobachtete positive Ladung im Auffänger dürfte darum anders zu deuten sein; sie gehörte wahrscheinlich langsamen positiven Ionen an, welche durch den Stoß der Kanalstrahlen von der Metallplatte oder von den Gasmolekülen abgetrennt und von der Spannungsdifferenz zwischen Metallplatte und Drahtnetz in den Auffänger getrieben wurden.

Wie die Kurven in Fig. 2 lehren, wird der größere Teil der Sekundärstrahlen schon durch eine Spannungsdifferenz von wenigen Volt nach der emittierenden Metallplatte zurückgetrieben. Die durch den Verlauf der Kurven dargestellte Geschwindigkeitsverteilung der Sekundärstrahlen ist nicht charakteristisch für die Emission selbst, sondern ist wohl erheblich dadurch beeinflußt, daß die Sekundärstrahlen eine gewisse Schichtdicke des Metalls an der Oberfläche vor ihrem Austritt in den Gasraum durchlaufen mußten. Baerwald hat in der Fig. 2 die Stelle der Kurve, an welcher alle Sekundärstrahlen durch die verzögernde Spannungsdifferenz aufgehalten werden, durch einen Pfeil gekennzeichnet. Er nennt diese Spannungsdifferenz Grenzgeschwindigkeit der Sekundärstrahlen.

Nach Baerwald liegen also die Geschwindigkeiten der durch Kanalstrahlen von Metallflächen abgetrennten Elektronen zwischen Null und einer 5—22 Volt betragenden Grenzgeschwindigkeit. Nach Fig. 3 ist die Grenzgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der die Sekundärstrahlen erzeugenden Kanalstrahlen abhängig; sie wächst von 5000 bis etwa 24000 Volt (1—8 mm Funkenstrecke) linear mit dem die Kanalstrahlen erzeugenden Kathodenfall an und bleibt dann bis zu 36000 Volt auf ungefähr 22 Volt stehen.

Nur ein ganz kleiner Teil der Sekundärstrahlen (einige Prozent) hat eine 10 Volt übersteigende Geschwindigkeit. Ob diese schnellen Elektronen von den gestoßenen Metallatomen oder von den stoßenden neutralen Kanalstrahlen abgetrennt wurden und von diesen ihre Geschwindigkeiten mitbrachten, läßt sich nicht entscheiden.

Über die Geschwindigkeit der durch schnelle Kanalstrahlen abgetrennten Elektronen hatte vor Baerwald bereits Füchtbauer (11, 12) Untersuchungen angestellt. Sie waren indes, wie Baerwald (7) später klarstellte, fehlerhaft, durch Diffusion von Ionen aus dem Gasraum und durch Absorption auf dem Wege der magnetischen Ablenkung gefälscht.

Der Vergleich der Mengen von Elektronen, welche durch dieselben Kanalstrahlen von verschiedenen Metallen abgetrennt werden, zeigt nach Baerwald keine großen Unterschiede, läßt vor allem nicht, wie Füchtbauer angegeben hatte, die verschiedenen Metalle nach der Voltaschen Spannungsreihe ordnen. Ein solcher Vergleich kann ja auch für schnelle Kanalstrahlen (20000 Volt) keine von der chemischen Natur der Metalle bestimmte Eigenschaft aufdecken. Denn außer der chemischen Natur der Metalle variiert bei der betrachteten Erscheinung von Metall zu Metall die Tiefe, bis zu welcher die schnellen Kanalstrahlen in sie eindringen, und damit auch

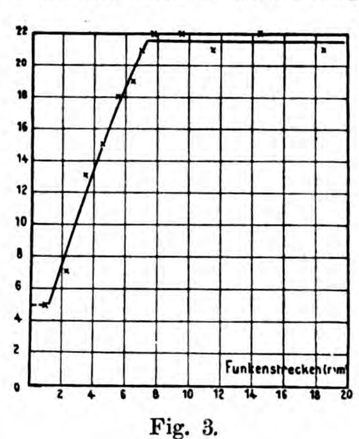


Fig. 3.

die Absorption der innerhalb der Oberflächenschicht erzeugten Sekundärstrahlen auf ihrem Wege durch diese in den Gasraum.

Unterschiede in der Stärke der Sekundärstrahlung, welche durch die chemische Natur der Metalle bedingt werden, sind erst bei kleinen Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen zu erwarten. Von ihr hängt vermutlich die kathodische Stromdichte des Glimmstromes bei normalem Kathodenfall ab. So beträgt nach N. Hehl[1]) die normale Stromdichte in Stickstoff von 1 mm Druck an Platin 0,33, an Aluminium 0,47 Milliamp. cm^{-2}. Um freilich aus einem solchen Vergleich das Hereinspielen von Oberflächenhäuten auszuschalten, müßte man die Stromdichten an verschiedenen Metallen in reinem Helium von demselben Druck vergleichen.

Von Interesse ist schließlich noch die Abhängigkeit der Menge der durch Kanalstrahlen von Metallen abgetrennten

1) N. Hehl, Physik. Zeitschr. **3**, 547, 1902.

Elektronen von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen. Saxén (16), findet in dieser Hinsicht, daß diese Menge von 2500 bis 15000 Volt Geschwindigkeit erst rasch, dann langsam anwächst, um sich bei weiter steigender Geschwindigkeit einem konstanten Wert zu nähern. Freilich sind Saxéns Messungen aus dem oben angegebenen Grunde nicht als quantitativ zu bewerten. Baerwald (6) hat über jene Abhängigkeit keine eingehenden Messungen mitgeteilt. Er macht lediglich die Angabe, daß die Kanalstrahlen beim Unterschreiten der Geschwindigkeit von 900 Volt die Fähigkeit verlieren, durch ihren Stoß von einer Metallfläche Elektronen abzutrennen. Aber diese Angabe ist sicherlich irrtümlich, sie ist vorgetäuscht durch die Unempfindlichkeit der Methode Baerwalds für kleine Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen. Es existiert in der Tat ein Schwellenwert der Energie der Kanalstrahlen für die Abtrennung von Elektronen, eine „Ionisierungsspannung"; es ist dies der normale Kathodenfall im Betrage von 60—400 Volt. Durch Untersuchung von langsamen Kanalstrahlen (50—400 Volt), welche von einer Wehnelt-Kathode kommen und hinter ihr auf eine Metallplatte auffallen, wird sich die vorstehende Folgerung bestätigen lassen.

Es wäre endlich noch die Frage zu beantworten, ob die Kanalstrahlen aus verschiedenen Gasen (Wasserstoff und Sauerstoff) von derselben Metallfläche bei gleicher Zahl und gleicher Energie der Strahlenteilchen verschiedene Mengen von Elektronen abtrennen. Saxén (16) und Baerwald (6) machen zwar Angaben in dieser Hinsicht; ich halte sie indes nicht einmal in qualitativer Hinsicht für durchsichtig und sehe darum von ihrer Mitteilung ab.

II. Abtrennung von Elektronen durch Kanalstrahlen von Gasmolekülen.

§ 9. Ionisierung von Gasen durch schnelle Kanalstrahlen. — Wie bereits mitgeteilt wurde, haben frühzeitig E. Wiedemann und G. C. Schmidt (33) gezeigt, daß ein Gas durch Kanalstrahlen ionisiert wird. Zwar haben R. Seeliger (17) und H. Baerwald (8) die Methode zum Nachweis dieser Ionisierung (Querstrom) verbessert, indem der erste die positive Ladung, der zweite die Energie der Kanalstrahlen maß. Eine durchsichtige quantitative Untersuchung dieser Wirkung der Kanalstrahlen steht indes noch aus. Baerwald hielt zwar den Druck des durchstrahlten Gases angenähert konstant, indes maß er außer der Geschwindigkeit (Kathodenfall) der Kanalstrahlen nicht gleichzeitig ihre Zahl; darum lassen sich die von ihm für ver-

schiedene Geschwindigkeiten (Funkenstrecken) angegebenen Ionisationen nicht auf die gleiche Zahl von Kanalstrahlen umrechnen.

Mehr quantitativen Wert haben Seeligers Beobachtungen. Die von ihm gemessene positive Ladung des Kanalstrahlenbündels, welches das Gas zwischen Plattenelektroden ionisierte, durfte wohl angenähert proportional der gesamten Menge der positiven, neutralen und negativen Strahlen gesetzt werden, wenn bei konstantem Druck[1]) im Ionisierungsraum die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen (Kathodenfall) im Gebiet von 10000—25000 Volt variiert wurde. Unter diesen Bedingungen erhielt nun Seeliger für das Verhältnis von gesättigtem Ionisierungsstrom zur sekundlichen Menge der gesamten Ladung des Kanalstrahlenbündels einen konstanten Wert. Die auf 3 cm Weglänge in dem verdünnten Gas (Wasserstoff) erzeugte Ionenzahl ergab sich also in dem Kathodenfallbereich (10000—25000 Volt) unabhängig von der Geschwindigkeit der Kanalstrahlen. Es ist anzunehmen, daß in der Richtung nach kleineren Geschwindigkeiten zu (vergl. § 8) im Gebiet von 400—2000 Volt die Ionisierungsstärke mit sinkender Geschwindigkeit abnimmt, andererseits mag sie oberhalb 25000 Volt auch mit wachsender Geschwindigkeit abnehmen.

§ 10. Ionisierung von Gasen durch langsame Kanalstrahlen. — Wie aus theoretischen Erwägungen zu erwarten ist und es im Falle der Abtrennung von Elektronen von Metallflächen und im Falle der Ionisierung durch Kathodenstrahlen bestätigt wurde, besteht ein bestimmter Mindestwert (Schwellenwert) der Energie (frei durchlaufener Spannungsdifferenz), welche ein Kanalstrahlenteilchen haben muß, wenn es durch seinen Stoß ein Gasmolekül ionisieren soll. Merkwürdigerweise ist diese Seite der betrachteten Erscheinung bis jetzt am wenigsten untersucht worden.

Daß eine bestimmte Ionisierungsspannung der Kanalstrahlen besteht, machen qualitative Beobachtungen von mir (24) wahrscheinlich. Es wurde in dem von Kanalstrahlen durchlaufenen Gasraum hinter der Kathode des Glimmstromes zwischen Querelektroden die infolge der Ionisierung ermöglichte Stromstärke gemessen, außerdem die Stärke des Glimmstromes selbst. Dieser kann die sekundlich hinter die Kathode tretende Kanalstrahlenmenge proportional gesetzt werden. In Fig. 4 ist als Abszisse der die Kanalstrahlen erzeugende Kathodenfall,

1) Die Meinung des Herrn Baerwald ([8] S. 792), daß der Druck gleichzeitig mit dem Kathodenfall variiert wurde, ist laut einer mündlichen Mitteilung des Herrn Seeliger irrtümlich.

als Ordinate die Stärke des Querstromes hinter der Kathode für 1 Mikroampère Stärke des Glimmstromes angetragen. Wie die Fig. 4 ersehen läßt, steigt oberhalb von 500 Volt Kathodenfall die Leitfähigkeit hinter der Kathode sehr rasch mit wachsendem Kathodenfall an. Diese Erscheinung ist dahin zu deuten, daß ein nahe bei 500 Volt liegender Schwellenwert der Kanalstrahlenenergie für beginnende Ionisierung liegt. Nicht alle in einem Kanalstrahlenbündel enthaltenen

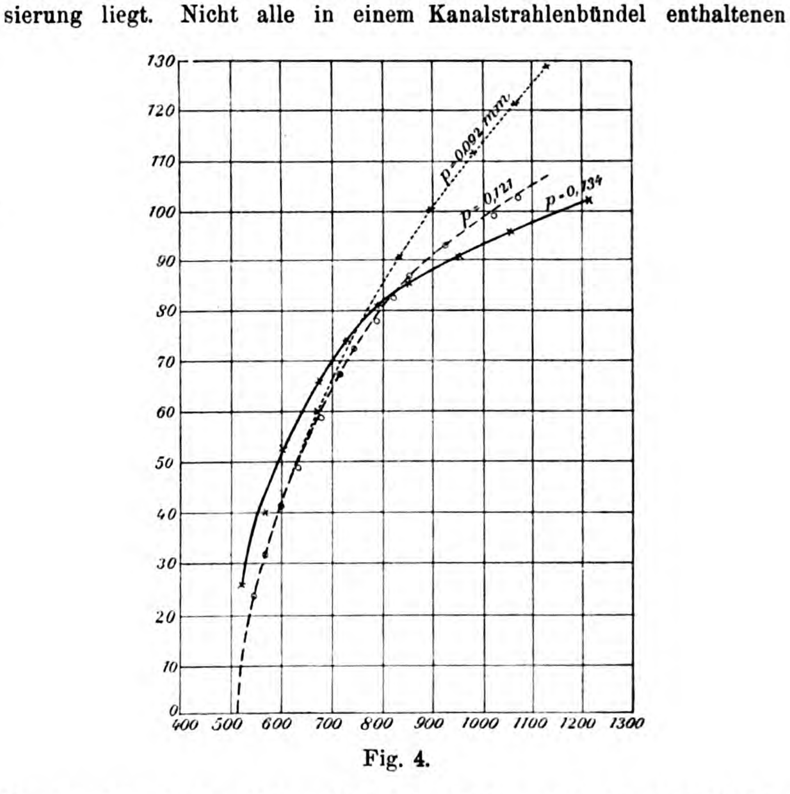


Fig. 4.

Kanalstrahlen haben bekanntlich die gleiche größte Geschwindigkeit, welche durch den erzeugenden Kathodenfall gegeben wird. Bei Überschreitung der Ionisierungsspannung durch den Kathodenfall — die Kurven der Fig. 4 zielen extrapolatorisch auf 450 bis 500 Volt — erreichen mehr und mehr Kanalstrahlen die für die Ionisierung notwendige kleinste Geschwindigkeit; darum bleibt das Verhältnis von Stromstärke (Leitfähigkeit) hinter der Kathode zur Stärke des Kanalstrahlenstromes nicht konstant, sondern steigt rasch mit wachsendem Kathodenfall an.

Es ist wünschenswert, daß der vorstehende Versuch unter verbesserten Bedingungen wiederholt werde. Ein von einer Wehnelt-Kathode kommendes dünnes Kanalstrahlenbündel ist zwischen zwei Plattenelektroden hindurch, zwischen denen ein Sättigungsstrom die von ihm im Gas hervorgebrachte Ionisierung mißt, in einen Käfig zur Bestimmung seiner positiven Ladung zu leiten. Für eine Reihe von Werten des Kathodenfalls von 50—800 Volt ist der Sättigungsstrom im Gas für die Einheit des Kanalstrahlenstromes zu messen. Solche Messungsreihen sind für eine Reihe von Gasdrucken vorzunehmen. Der kleinste Kathodenfall, für welchen ein Wendepunkt in der Kurve Sättigungsstrom-Kathodenfall auftritt, ist dann als die Ionisierungsspannung der untersuchten Kanalstrahlen für das untersuchte Gas anzusprechen.

Zu einer angenäherten Bestimmung der Ionisierungsspannung positiver Ionen für ein Gas suchte ich außerdem durch folgende Theorie und Untersuchung (20, 23) des positiven Spitzenstromes zu gelangen. An der Spitzenanode des positiven Spitzenstromes hat eine zweifache Ionisierung statt; die von der Anode weg in das Gasinnere laufenden positiven Ionen müssen vor ihr durch ihren Stoß das Gas ionisieren, und die von ihnen erzeugten Elektronen müssen das Gas unmittelbar an der Anodenoberfläche ebenfalls ionisieren, um als Ersatz für die abströmenden positiven Ionen neue zu schaffen. Es ist im Grunde derselbe Vorgang wie an der Kathode des Glimmstromes, nur daß hier von der Kathodenoberfläche, dort von den Molekülen im Gasinnern Elektronen durch den Stoß positiver Ionen abgetrennt werden müssen. Der kleinste Wert des Anodenfalls des positiven Spitzenstromes (Spannungsdifferenz zwischen Anode und einer benachbarten Stelle im Gas von sehr kleinem Spannungsgefälle) stellt demnach ähnlich dem normalen Kathodenfall des Glimmstromes die Ionisierungsspannung der positiven Ionen für das untersuchte Gas dar. In Luft bestimmte ich den normalen Anodenfall des positiven Spitzenstromes zu 440 Volt.

Es ist wünschenswert, daß diese Messungen am positiven Spitzenstrom wiederholt und ausgedehnt werden. Die Herstellung des positiven Spitzenstromes dürfte dadurch erleichtert werden, daß als Anode der scharfe Knick eines weißglühenden dünnen Drahtes gerade in der Öffnung eines eng anliegenden Glasrohres verwendet wird.

§ 11. Selbstionisierung langsamer Kanalstrahlen. — Die Abtrennung eines Elektrons von einem neutralen Kanalstrahl infolge des Zusammenstoßes mit einem ruhenden Gasmolekül habe ich die

Selbstionisierung genannt. Die Selbstionisierung schneller Kanalstrahlen soll hier, wie eingangs bereits bemerkt wurde, nicht behandelt werden. Dagegen muß dies für die langsamen Kanalstrahlen geschehen, da deren Selbstionisierung irrtümlich mehrfach als Ionisierung der gestoßenen Gasmoleküle aufgefaßt wurde.

Bei den neutralen Kanalstrahlen hat man, wie ich darlegte[1]), zu unterscheiden zwischen neutralen Atomen, an denen sich die abtrennbaren Elektronen in oder nahe bei ihrer Gleichgewichtslage befinden, und neutralen Quantenpaaren. Darunter verstehe ich im ganzen elektrisch neutrale Systeme aus einem negativen Quantum (Elektron) und einem positiven Quantum (Atom-, Molekülion), welche in der Zusammenlagerung zu einem neutralen Atom oder Molekül begriffen sind. Je weiter diese Zusammenlagerung in dieser Richtung fortgeschritten ist, desto größer ist die Arbeit, welche bei der Dissoziation eines Quantenpaares zu leisten ist. Da in einem Kanalstrahlenbündel im allgemeinen Quantenpaare in allen möglichen Phasen der Zusammenlagerung vorkommen, so gibt es für die Selbstionisierung der Quantenpaare keinen bestimmten Wert der Ionisierungsspannung. Quantenpaare, welche eben im Anfang der Zusammenlagerung stehen, können sich selbst schon bei kleiner Geschwindigkeit durch ihren Stoß auf ruhende Gasmoleküle ionisieren.

Eine Erscheinung, welche von der Selbstionisierung langsamer Kanalstrahlen bestimmt wird, habe ich gelegentlich der bereits oben erwähnten Versuche über die Abtrennung von Elektronen durch langsame Kanalstrahlen (23) beobachtet. Bei Messung der Stromstärke zwischen einem weißglühenden Kohlefaden und einer benachbarten kalten Kupferkathode erhielt ich nämlich für aufsteigende Spannungsdifferenzen bei verschiedenen Drucken die in Fig. 5 dargestellten Stromspannungskurven. Der in ihnen auftretende Wendepunkt rückt mit sinkendem Druck von etwa 150 Volt bis zu 40 Volt. Da damals (1904) das Vorkommen von neutralen Quantenpaaren in Kanalstrahlen noch nicht bekannt war, suchte ich die Erklärung für das Auftreten dieses Wendepunktes irrtümlich in der Ionisierung durch den Stoß von Elektronen, welche durch das ultraviolette Licht des Kohlefadens von der Kupferkathode abgetrennt wurden. Wie ich unterdes aus späteren Messungen lichtelektrischer Ströme erkannt habe, waren aber die von mir damals beobachteten Stromstärken für lichtelektrische Ströme zu stark. Das Auftreten des Wendepunktes in den Kurven der Fig. 5 ist also

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **49**, 188, 1916; **51**, 220, 1916.

anders zu deuten, als ich es früher getan habe. Am wahrscheinlichsten ist folgende Erklärung:

Von einem weißglühenden Kohlefaden gehen neben positiven Ionen in noch größerer Zahl negative Elektronen [1]) aus. Liegt unmittelbar vor der weißglühenden Oberfläche ein Spannungsabfall, so werden die Elektronen in diesem elektrischen Feld nach der Oberfläche zurückbeschleunigt, die positiven Ionen dagegen von ihr fort. Die emittierten Elektronen können vor ihrer Umkehr zur Oberfläche um so weiter in den Gasraum vordringen, je größer ihre Geschwindigkeit ist. Auf einer gewissen Strecke von der weißglühenden Anode weg nach der

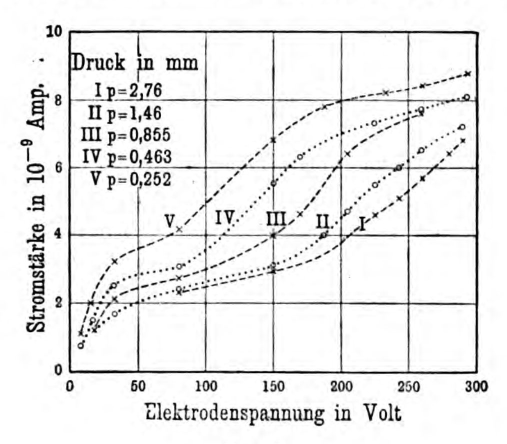


Fig. 5.

Kathode zu hat man also Zusammenstöße zwischen positiven Ionen und Elektronen und infolgedessen die Möglichkeit zur Bildung von neutralen Quantenpaaren. Ein Teil der positiven Ionen lagert sich, nachdem sie aus dem elektrischen Feld kinetische Energie gewonnen haben, mit den ihnen begegnenden Elektronen zu neutralen Quantenpaaren zusammen, und da diese die Geschwindigkeit der positiven Ionen beibehalten, so sind sie wie die positiven Ionen, welche der Anlagerung von Elektronen entgehen, als Kanalstrahlen zu betrachten. *Es geht somit von einer glühenden Anode, vor der ein hinreichend starkes elektrisches Feld liegt, ein Bündel von neutralen und positiven Kanalstrahlen aus.* Die kinetische Energie der beiden Strahlenarten ist bei unveränderlichem elektrischen Feld um so

1) Literatur: W. Schottky, Bericht über die thermische Elektronenemission. Jahrb. d. Rad. u. El. 12, 147, 1915.

größer, je größer die freie Weglänge der Ionen im Gas, also je kleiner dessen Druck ist.

Stoßen nun die in einem solchen Kanalstrahlenbündel enthaltenen neutralen Quantenpaare auf neutrale Gasmoleküle, so können sie sich, wenn ihre kinetische Energie hinreichend ist, selbst ionisieren; es entstehen dann im Gasraum positive und negative Ionen und infolgedessen wird die Stromstärke der zuvor allein nach der Kathode bewegten positiven Ionen anwachsen, wenn bei einem gewissen Gasdruck infolge Anwachsens der Spannungsdifferenz auf der freien Weglänge der positiven Ionen für einen merklichen Bruchteil der Quantenpaare deren Selbstionisierungsspannung zu liegen kommt. Je kleiner der Gasdruck, also je größer die freie Weglänge der positiven Ionen wird, nach desto kleineren Spannungsdifferenzen rückt dann der Eintritt der Selbstionisierung der betrachteten aus positiven Ionen entstandenen Quantenpaarstrahlen.

Mit den vorstehenden Folgerungen steht der Verlauf der Kurven in Fig. 5 durchaus im Einklang. Auch ist wohl aus der fortdauernden Selbstionisierung von Quantenpaarstrahlen die Erscheinung zu erklären, daß in den Kurven der Fig 1 im Gebiet von 100—300 Volt kein Konstantwerden der Stromstärke (Sättigung) sich einstellt.

Ohne Bezug auf frühere Untersuchungen über die Ionisierung von Gasen durch den Stoß positiver Ionen zu nehmen, haben E. v. Bahr und J. Franck (9) Versuche über denselben Gegenstand mitgeteilt. Sie haben als Quelle positiver Ionen einen glühenden Draht benützt, die von ihm ausgehenden positiven Ionen zwischen dem Draht und einem ihn umgebenden koaxialen zylindrischen Drahtnetz durch eine Spannungsdifferenz beschleunigt und durch dessen Maschen hindurch in einen Gasraum treten lassen. Die hier eintretende Ionisierung wiesen sie an dem Auftreten negativer Ladungen an einem das Drahtnetz in größerem Abstand umhüllenden Metallzylinder nach, der auf einer großen Spannungsdifferenz gegen das Drahtnetz gehalten war. Sie haben den in den Fig. 6 u. 7 mitgeteilten Zusammenhang zwischen dem zum äußeren Zylinder fließenden Strom negativer Ladungen und der Spannungsdifferenz zwischen Drahtnetz und Glühdraht erhalten, welche die von diesem kommenden positiven Ionen in das Gas hinein beschleunigte. Die Kurve in Fig. 6 wurde für eine niedrigere Temperatur des Glühdrahtes erhalten als diejenige in Fig. 7.

E. v. Bahr und J. Franck glauben nun, ihre Beobachtungen in folgenden zusammenfassenden Sätzen deuten zu können: „Eine definierte Ionisierungsspannung der positiven Ionen ließ sich nicht nachweisen.

Falls es für +-Ionen eine solche gibt, muß sie in Luft und in Wasserstoff unter 6 Volt liegen, also kleiner sein als für Elektronen."

Ich halte diese Deutung der betrachteten Beobachtungen für irrtümlich. Nach meinem Dafürhalten haben E. v. Bahr und J. Franck

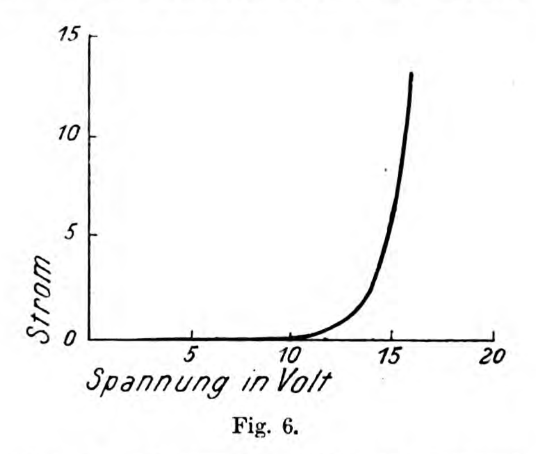


Fig. 6.

die Selbstionisierung der Quantenpaarstrahlen nicht erkannt, die zusammen mit den positiven Strahlen in dem Feld unmittelbar an dem Glühdraht erzeugt wurden. Die von ihnen am äußeren Zylinder beobachtete

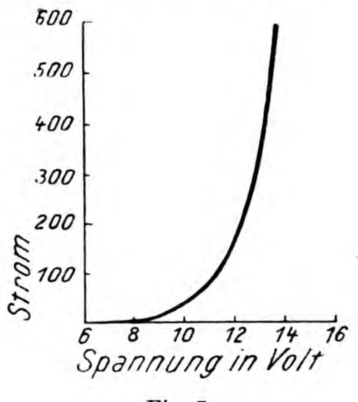


Fig. 7.

negative Ladung rührte wohl nicht her von einer Ionisierung der von den Strahlen gestoßenen ruhenden Gasmoleküle, sondern von der Selbstionisierung der stoßenden Quantenpaarstrahlen. So ist auch zu verstehen, warum bei höherer Temperatur des Glühdrahtes die Selbstioni-

sierung schon bei einer kleineren Spannung merklich wird. Es vermag nämlich in diesem Falle ein Teil der vom Draht emittierten Elektronen weiter von ihm fort bis zu ihrer Umkehr zu fliegen; es hat darum noch in größerem Abstand von dem Draht Bildung von Quantenpaaren aus beschleunigten positiven Ionen und ihnen begegnenden Elektronen statt als bei niedrigerer Temperatur. Dementsprechend genügt bereits eine kleinere Spannung, um die schnellsten Quantenpaarstrahlen mit ausreichender kinetischer Energie infolge der Neutralisierung der von ihr beschleunigten positiven Ionen zu begaben.

Ähnliche Beobachtungen mit einer ähnlichen Methode, wie sie E. v. Bahr und J. Franck benützten, hat W. J. Pawlow (14) mitgeteilt. Auch er hat die Selbstionisierung von Quantenpaarstrahlen in seinen Versuchen nicht erkannt.

Wie hier noch erwähnt sei, wird die Selbstionisierung von Quantenpaarstrahlen auch in dem Versuche sich bemerkbar machen, welchen ich am Ende von § 10 zwecks Untersuchung der Ionisierung von Gasmolekülen durch langsame Kanalstrahlen vorschlug. Sie wird sich über diese Ionisierung lagern und vielleicht die Auffindung des für sie charakteristischen Wendepunktes in der Stromspannungskurve erschweren.

§ 12. Spektrale Beobachtungen über Ionisierung und Dissoziierung durch Kanalstrahlen. — Wie ich zeigte[1]) ist der Träger der Serienlinien das optisch freie positive Atomion. Sollen also Atome eines chemischen Elements unter dem Stoß von Kanalstrahlen die für sie charakteristischen Serienlinien emittieren[2]), so müssen sie zuvor ionisiert, d. h. es müssen Elektronen von ihnen wenigstens soweit abgetrennt werden, daß optisch freie positive Atomionen entstehen. Umgekehrt läßt sich die Emission von Serienlinien ruhender Gasmoleküle, welche von Kanalstrahlen gestoßen werden, als ein Zeichen für die Ionisierung derselben verwerten. Die Linien, welche auf dem Wege eines Kanalstrahlenbündels von den gestoßenen, ruhenden Molekülen emittiert werden, habe ich ruhende Linien genannt.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Atome eines Gases, welches von Kanalstrahlen von über 500 Volt Geschwindigkeit durchlaufen wird, ihre ruhenden Serienlinien emittieren. Diese spektrale Erscheinung, aus welcher das Auftreten positiver Atomionen folgt, ist in Übereinstimmung

1) Literatur: J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 139, 1917.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. **42**, 163, 1913.

mit dem elektrischen Nachweis der Ionisierung von Gasmolekülen durch Kanalstrahlen. In folgender Hinsicht lassen nun die spektralen Beobachtungen weitergehende Aussagen über die Ionisierung durch Kanalstrahlen machen als die rein elektrischen Methoden.

Wie aus den Beobachtungen über Doppler-Effekt[1]) bei Kanalstrahlen zu folgern ist, haben gewisse Linien eines Elements dessen einfach geladenes (einwertiges) positives Atomion, andere Linien das zweifach oder sogar dreifach geladene Atomion als Träger. So hat das sogenannte rote Spektrum des Argons das einwertige A^{+}-Ion[2]) als Träger, ein Teil der Linien des blauen Spektrums das A^{++}-Ion, ein anderer Teil das A^{+++}-Ion. Von einem Kanalstrahlenbündel, das in Argon verläuft, werden nun bei kleinen Geschwindigkeiten nur die A^{+}-Linien zur Emission gebracht. Bei großen Geschwindigkeiten erscheinen die ruhenden A^{+}-Linien schwach, dagegen die ruhenden A^{++}- und A^{+++}-Linien stark. Ähnliche Beobachtungen wurden an Linien des Stickstoffs[3]), Sauerstoffs[4]), Chlors und Quecksilbers gemacht (25) (Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 139, 1917).

Wie aus derartigen Beobachtungen zu folgern ist, werden die Atome der chemischen Elemente durch Kanalstrahlen bei kleiner Geschwindigkeit nur einfach, bei großer Geschwindigkeit im allgemeinen mehrfach ionisiert. Ein Kanalstrahlenteilchen, das auf ein chemisches Atom stößt, vermag also bei hinreichender Geschwindigkeit wenigstens im Falle der schwereren Elemente von ihm gleichzeitig mehrere Elektronen abzutrennen. Bei Helium, das schon einfach schwerer als andere Elemente zu ionisieren ist, liegt der Schwellenwert der kinetischen Energie für den Eintritt der zweifachen Ionisierung über 5000 Volt.

Weiter haben die spektralen Beobachtungen an Kanalstrahlen ergeben, daß die Emission der ruhenden Serienlinien, also die Ionisierung gestoßener Gasmoleküle bei Kanalstrahlen von verschiedener Masse und Geschwindigkeit (H^{+}-, A^{+}-, Hg^{+}-Strahlen) ungefähr für die gleiche Energie der Strahlen gleich intensiv ist. Hieraus ist zu schließen, daß für die Ionisierung durch Kanalstrahlen in erster Linie

1) Literatur: J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 139, 1917.

2) J, Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum u. R. Künzer, Ann. d. Phys. **42**, 241, 1913.

3) J. Stark u. R. Künzer, Ann. d. Phys. **45**, 29, 1914.

4) J. Stark, G. Wendt u. H. Kirschbaum, Phys. Zeitschr. **14**, 770, 1913.

nicht die Geschwindigkeit, sondern die kinetische Energie eines Strahlenteilchens maßgebend ist.

Mit der vorstehenden Beobachtung und Folgerung steht im Einklang, daß der Schwellenwert der kinetischen Energie von positiven Atomionen für die Abtrennung negativer Elektronen von Metallflächen nur wenig verschieden von Element zu Element ist. So beträgt der normale Kathodenfall an Platin in Wasserstoff 300, in Stickstoff 232, in Argon 163, in Quecksilberdampf 340 Volt.

Endlich lehren die spektralen Beobachtungen an Kanalstrahlen noch folgendes. Läßt man Kanalstrahlen in H_2 verlaufen, so beobachtet man gleichzeitig die Emission des Banden- oder Viellinienspektrums des Wasserstoffs, welches das H^{+}_2-Ion[1]) als Träger hat, und die Emission der ruhenden Serienlinien, deren Träger das H^{+}-Ion ist. Und zwar ist die Intensität der Serienlinien größer als diejenige der Bandenlinien im Vergleich zu dem Falle der Ionisierung durch Kathodenstrahlen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei anderen mehratomigen Gasen, z. B. bei N_2. Wie hieraus zu folgern ist, kann ein schnelles Kanalstrahlenteilchen von einem mehratomigen Molekül durch seinen Stoß ein Elektron abtrennen, ohne das Molekül chemisch in einzelne Atome zu dissoziieren; häufiger ist indes der Fall, daß das stoßende Kanalstrahlenteilchen das gestoßene mehratomige Molekül in einzelne Atome dissoziiert und gleichzeitig noch von einem oder mehreren der frei werdenden Atome Elektronen abtrennt.

Aus der chemischen Dissoziierung eines mehratomigen Moleküls durch den Stoß eines Kanalstrahlenteilchens ist zu folgern, daß das Kanalstrahlenteilchen mindestens auf eines der Atome des Moleküls einen gewissen Betrag von Bewegungsgröße überträgt. Denn würden die Atome des gestoßenen Moleküls nicht eine Geschwindigkeit in bezug aufeinander durch den Stoß erlangen, so würden sie sich nicht voneinander trennen. Es ist allerdings auch der Fall möglich, daß durch den Stoß diejenigen Valenzelektronen der Atome, welche sie zu einem Molekül verbinden, abgetrennt werden und sich dann die so entstandenen positiven Atomionen wechselseitig abstoßen.

Die vorstehende Folgerung steht in Übereinstimmung mit der spektralen Beobachtung[2]) von mir, daß schwere Kanalstrahlenteilchen

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 221, 1917.
2) J. Stark, Ann. d. Phys. **42**, 163, 1913.

auf leichte Atome Bewegungsgröße übertragen; sie steht ferner in Übereinstimmung mit der Erscheinung der Abtrennung positiver Atomionen durch Kanalstrahlen.

III. Abtrennung positiver Ionen durch Kanalstrahlen.

§ 13. Abtrennung positiver Ionen von festen elektrolytischen Salzen.— Fallen Kanalstrahlen auf Salze von Alkalien oder alkalischen Erden auf, so tritt unmittelbar vor der Auftrefffläche die Emission der Serienlinien des Metalls auf. Da ich den Träger der Serienlinien in dem optisch freien positiven Atomion erblicke, so folgerte ich (27), daß durch den Stoß von Kanalstrahlen auf die genannten Salze positive Metallionen in leuchtendem Zustand abgetrennt werden können. Diese Folgerung ist von S. E. Ohlon (13) und W. Völker (30) durch Messung des Stromes bestätigt worden, welcher von dem bestrahlten Salze abfließt. Ohlon vermutete, daß das Einsetzen der Emission der leuchtenden positiven Atomionen von einem Rückgange des von dem Salz abfließenden positiven Kanalstrahlenstromes begleitet sein müsse. Er konnte zeigen, daß dies in der Tat der Fall ist. Völker hat dann diese Erscheinung durch eingehende Messungen weiter verfolgt. Er stellte der Rückseite der geerdeten Kanalstrahlenkathode einmal eine Aluminiumplatte, sodann eine ebene Schicht von Lithiumchlorid oder Calciumsulfat gegenüber und maß sowohl den Kanalstrahlen- wie den Auffängerstrom, der von der Auftreffstelle (Aluminium, Salz) zur Erde abfloß. In den Fig. 8 u. 9 ist eine Reihe der von ihm erhaltenen Werte dargestellt, als Abszisse ist der die Kanalstrahlen erzeugende Kathodenfall angetragen, als Ordinate das Verhältnis von Auffänger- und Kanalstrahlenstrom; die übereinander liegenden Kurven wurden für verschiedene Drucke (je höher die Kurve, desto niedriger der Druck) erhalten. Der Unterschied zwischen dem Falle des Aluminium- und demjenigen des Salzauffängers fällt in die Augen. Der Abfall der Kurven für Lithium ungefähr bei 500 — 600 Volt Kathodenfall ist aus dem Einsetzen der Abgabe positiver Metallionen von dem bestrahlten Lithiumchlorid zu erklären; ungefähr bei 600 Volt Kathodenfall beginnt[1]) auch die Emission der Serienlinien an der Salzoberfläche unter der Wirkung auftreffender Kanalstrahlen.

Schon V. Kohlschütter[2]) hatte beim Auffallen von Kanalstrahlen auf Salze gelegentlich beobachtet, daß von diesen ein negativer Strom

1) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. **38**, 678, 1912.
2) V. Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektroch. **17**, 397, 1911.

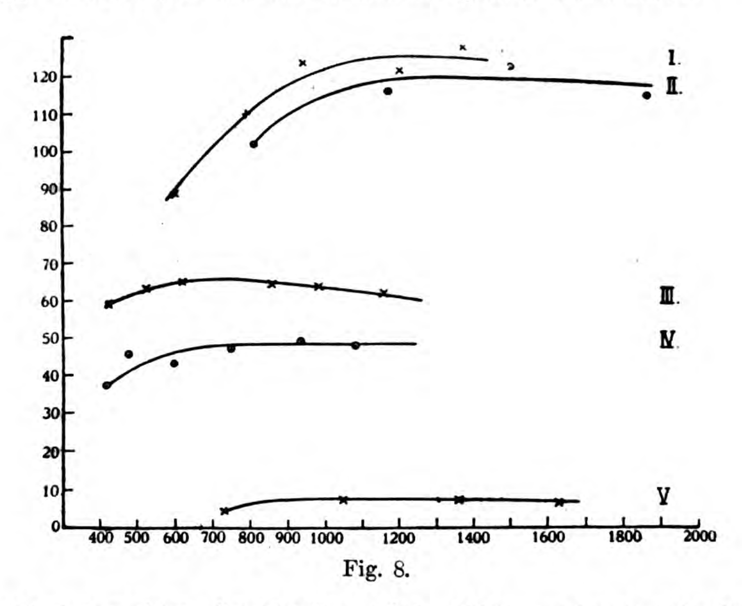


Fig. 8.

statt eines positiven bei Metallen abfloß. Ohlon und noch mehr Völker haben dann die Bedingungen angegeben, unter welchen sie die

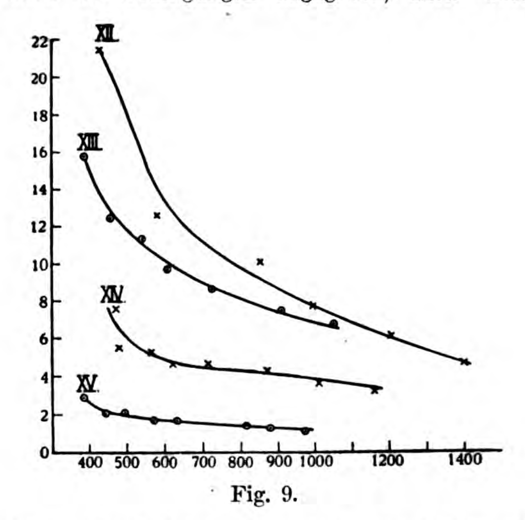


Fig. 9.

gleiche Erscheinung beobachteten. Sie ist so zu deuten, daß durch die gesamten positiven und vor allem neutralen Strahlen eines Kanalstrahlenbündels mehr positive Ionen von einem Salz abgetrennt werden, als positive Strahlen in ihm zur Absorption kommen.

Die Abtrennung positiver Atomionen von festen elektrolytischen Salzen durch Kanalstrahlen mag begleitet sein von einer Abtrennung negativer Elektronen, wie es für Metallflächen festgestellt ist; es mag neben ihr auch die Abtrennung negativer Atom- oder Molekülionen einhergehen. Ist dies der Fall, dann ist aber die Zahl der abgetrennten positiven Ladungen größer als diejenige der negativen Ladungen.

Wie noch erwähnt sei, ist die Geschwindigkeit der positiven Atomionen, welche von Kanalstrahlen aus festen Salzen abgetrennt werden, erheblich kleiner als diejenige der Kanalstrahlen selber. Es ließ sich nämlich an ihnen bei mäßiger Dispersion kein Doppler-Effekt nachweisen[1]).

§ 14. Werden positive Ionen auch von Metallflächen durch Kanalstrahlen abgetrennt? — Nachdem die Abtrennung positiver Atomionen aus festen Salzen durch Kanalstrahlen festgestellt ist, erhebt sich von selbst die Frage, ob Kanalstrahlen nicht auch von Metallflächen positive Ionen neben negativen Elektronen wegstoßen können. Eine Bejahung dieser Frage wird durch die Erscheinung der Zerstäubung von Metallen durch Kanalstrahlen[2]) unterstützt. Wenn diese von Metallflächen neutrale Atome bei der Zerstäubung losschlagen können, so ist ohne weiteres zu erwarten, daß sie außer ihnen auch positive Atomionen abtrennen.

Wenn bis jetzt die Abtrennung positiver Atomionen durch Kanalstrahlen von Metallflächen noch nicht von selbst gelegentlich aufgefunden wurde, so mag dies seinen Grund darin haben, daß sie durch die gleichzeitige viel stärkere Abtrennung negativer Elektronen verdeckt wird. Mit ihrem Vorhandensein muß indes in Zukunft gerechnet werden. Es ist möglich, daß in den oben (§ 8) besprochenen Beobachtungen Baerwalds die positiven Ladungen, welche Baerwald als reflektierte positive Strahlen ansprach, zum Teil abgetrennte positive Atomionen aus der Metalloberfläche waren.

§ 15. Dissoziation elektrolytischer Gasmoleküle. — Die Abtrennung positiver Atomionen von elektrolytischen Molekülen durch Kanalstrahlen erfolgt auch, wenn die Moleküle als Gasmoleküle den Kanalstrahlen in den Weg treten. Dies ist aus folgenden Erscheinungen (26) zu schließen.

Durchlaufen Kanalstrahlen eine HCl- oder $AlCl_3$-Atmosphäre, so

1) J. Stark u. G. Wendt, Ann. d. Phys. **38**, 680, 1912.

2) Literatur: V. Kohlschütter, Die Zerstäubung durch Kanalstrahlen. Jahrb. d. Rad. u. El. **9**, 355, 1912.

bringen sie intensiv wohl die Serienlinien von *H* und *Al*, nicht aber oder nur sehr schwach diejenigen von *Cl* zur Emission; sie machen also aus dem elektrolytischen Molekül überwiegend positive Atomionen frei. Diese sind ja entweder die Träger der Serienlinien[1]) oder es muß wenigstens ihre Bildung der Emission von Serienlinien vorangehen.

1) Literatur: J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren der chemischen Elemente. Jahrb. d. Rad. u. El. **14**, 139, 1917.

(Eingegangen 15. Februar 1919.)

Besprechungen.

F. Henrich, Theorien der organischen Chemie. Dritte umgearbeitete Auflage. XIV, 500 S. m. 22 Abb. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1918. Preis 19.20 M.; geb. 22 M.

Wie sehr Henrichs Buch in chemischen Kreisen geschätzt wird, geht daraus hervor, daß es bereits in dritter Auflage erschienen ist. Die Chemiker haben bis jetzt wohl den Hauptteil seiner Leser ausgemacht. Für sie ist es nicht notwendig, daß sie darauf aufmerksam gemacht werden; es mag sie an dieser Besprechung lediglich interessieren, wie ein Physiker über das Buch urteilt. Aber für die Physiker scheint es mir notwendig zu sein, daß sie auf Henrichs Buch hingewiesen werden. Dies scheint mir um so mehr begründet zu sein, als die Struktur des chemischen Atoms ein von der physikalischen Theorie viel bearbeitetes Problem geworden ist und eine einseitige Hypothesenbildung in den Vordergrund getreten ist. Wohl manche derartige theoretische Arbeit wäre anders ausgefallen, wenn ihr Verfasser das Tatsachenmaterial gekannt hätte, welches überwiegend in der organischen Chemie gesammelt worden ist und für eine Theorie der wechselseitigen Bindung chemischer Atome von Bedeutung ist.

Es ist das große Verdienst Henrichs, daß er mit gutem Blick für die theoretische Seite experimenteller Arbeiten einerseits das wichtigste Tatsachenmaterial der organischen Chemie, das für die Beantwortung von Valenzfragen in Betracht kommt, zweckmäßig gesichtet und geordnet zusammengestellt hat, andererseits über die wichtigeren theoretischen Ansichten berichtet, welche darüber bis jetzt hauptsächlich von chemischer Seite geäußert worden sind. Er trifft hierbei aus der umfangreichen Literatur mit dem gesunden Sinn des Chemikers für die Wirklichkeit eine glückliche Auswahl. Die kühle Objektivität, welche das ganze Buch Henrichs beherrscht, hat ihn auch in der Kritik der vorgetragenen Ansichten zurückhaltend sein und die Meinungen der verschiedenen Forscher ohne Bevorzugung darstellen lassen.

Von dem reichen Inhalt des Buches mögen folgende Kapitel-Überschriften eine Vorstellung geben: van't Hoffs Hypothese über die Gestalt des Kohlenstoffatoms; Thieles Hypothese von den Partialvalenzen; Alfred Werners Theorie; Untersuchungen über die sogenannte negative Natur von Atomgruppen; Neuere Ansichten über die gegenseitige Einwirkung von Molekülen aufeinander; Benzolfragen; Physikalisch-chemische Einflüsse: Beziehungen zwischen Physik und organischer Chemie; Farbe und chemische Konstitution; Fluoreszenz und chemische Konstitution.

Jeder Physiker, der Henrichs Buch liest und studiert, wird reiche Anregung aus ihm gewinnen und es als einen wertvollen Bestandteil seiner Bibliothek schätzen. Stark.

P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. 266 S. Heidelberg, Carl Winters Universitätsbuchhandlung. 1918. Preis 16 M.

Dieses kürzlich erschienene Buch Lenards stellt ein klassisches Werk von großem Werte dar. Jeder wissenschaftlich arbeitende Physiker wird es zum Nachschlagen und zum Studium benutzen; dem Anfänger wird es ein Vorbild für physikalisches Denken und eine Quelle der Anregung sein; unentbehrlich ist es für Untersuchungen über Kathodenstrahlen, Atomstruktur, Röntgenstrahlen und Lichtemission. Das Buch ist nicht schnell erledigt; sein Eingehen auf feine Einzelheiten und sein Reichtum an Gedanken machen es notwendig, es öfter in die Hand zu nehmen und manche Darlegungen gründlich durchzudenken. Aber man wird dies mit steigendem Genuß und Gewinn tun.

Schon der Titel läßt vermuten, daß die quantitative Seite der Untersuchungen über Kathodenstrahlen, die Fehlerquellen der dabei angewandten Methoden und die Genauigkeit der mit ihnen gewonnenen Zahlen, in den Vordergrund der Besprechung gerückt sind. Die Mehrzahl der in Betracht kommenden Arbeiten wird demgemäß einer Kritik in dieser Hinsicht unterworfen, es wird aus ihnen das Brauchbare und Zuverlässige herausgeholt und in Form wertvoller Tabellen und Kurven wiedergegeben. Über die Auswahl und Bearbeitung des Stoffes äußert sich Lenard selbst mit folgenden Worten: „Ich gebe aber hier nicht etwa nur eine mir vorteilhaft erscheinende Auswahl unter den vorhandenen Angaben, sondern das Resultat einer systematischen Bearbeitung der gesamten vorliegenden Literatur welche ich in den letzten drei Jahren vorgenommen habe, da ich es bedauerlich fand, daß das soeben als Weizen Bezeichnete in nicht wenigen Fällen zum Schaden der Sache dauernd so gut wie unbenutzt liegen gelassen oder durch Vermischung mit Minderwertigem verdorben worden ist, offenbar indem man in der Hast des Vorwärtsdringens auf dem nach der einmal geschehenen Erschließung bisher auch ohne Gründlichkeit und viel Sachkenntnis leicht ergiebig gewesenen Gebiete es versäumte, Originalliteratur zu studieren und lieber nach schnell entstandenen Handbüchern griff, die bequemste, aber meist einseitige oder auch ganz kritiklose Auskunft gaben. Der solcherart eingerissenen verwirrenden Oberflächlichkeit

gegenüber konnte nur eine durchgreifende, nach einheitlichen Prinzipien vorgehende Kritik der Gesamtkenntnis Aussicht auf Abhilfe bieten."

Der Titel des Buches läßt zunächst vermuten, daß in ihm auch die Untersuchungen über die spezifische Ladung der Kathodenstrahlen behandelt sind. Dies ist indes nicht der Fall; Lenard hat sich auf diejenigen Gegenstände beschränkt, „welche die Grundlage der quantitativen Kenntnis der Wechselwirkung zwischen Materie und Elektronen bilden." Wenn er sich auch in erster Linie die quantitative Seite dieser Gegenstände zur Aufgabe macht, so bringt es gerade ihre kritische Durchdringung mit sich, daß er in Definitionen, Zergliederungen und theoretischen Folgerungen auf Grundbegriffe eingeht und das elementare, grundsätzliche und gesetzmäßige in den behandelten Erscheinungen zu erfassen sucht. Wer Lenards Art kennt, in der einzelnen Erscheinung bei aller Hingabe an ihre quantitative Seite das Grundsätzliche und theoretisch Bedeutsame zu suchen, wird dies auch gar nicht anders erwartet haben.

Manchen Leser des Buches wird gerade seine theoretische Seite noch mehr interessieren als seine quantitative, zumal gerade für theoretische Folgerungen durch Lenards Kritik und Darstellung erst ein zuverlässiges Fundament geschaffen wird. So hat mein Interesse an dem Buche zunächst das am meisten gefesselt, was Lenard über die Absorption von Kathodenstrahlen in chemischen Atomen sagt. Wie er wohl zwingend folgert, besteht diese Absorption darin, daß das einzelne Kathodenstrahlelektron bei seinem Eindringen in ein einzelnes Atom unter plötzlichem Abfall seiner Geschwindigkeit bis zu molekularer Größenordnung herunter im Atominnern stecken oder bei kleiner Geschwindigkeit an der Atomoberfläche haften bleibt. Diese Erscheinung der Absorption eines Kathodenstrahls durch ein Atom scheint mir eine grundlegende Bedeutung zu besitzen und wird wohl noch der Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen und der Ausgangspunkt neuer Entdeckungen oder Erkenntnisse werden. Lenard selbst verknüpft wohl mit Recht die Emission der kontinuierlichen und der linienhaften Röntgenstrahlung mit dem Vorgang der Absorption von Kathodenstrahlen.

Interessant sind auch die kurzen Darlegungen Lenards über die Verknüpfung und Durchquerung von Atomen durch Kathodenstrahlen mit der dabei bewirkten Lichtemission („Durchquerungsleuchten"). Nach meinem Dafürhalten dürfte freilich diese Auffassung von der Anregung der Lichtemission durch Kathodenstrahlen etwas zu einseitig sein. Es läßt sich die von mir vertretene Ansicht zum mindesten plausibel machen (dieses Jahrb. **14**, 139, 1917), daß in vielen Fällen die Anregung der Lichtemission durch Kathodenstrahlen an die von diesen bewirkte Ionisierung als Folge sich knüpft. Auch scheint mir für das blauviolette kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs (Träger das Quantenpaar H_2+-Ion-Elektron), das sich von Blau in das Ultraviolett bis über λ 230 $\mu\mu$ erstreckt, der Nachweis[1]) geführt, daß es durch den Stoß von Kathodenstrahlen angeregt wird,

---

1) J. Stark, Ann. d. Phys. **52**, 259, 1917; R. Holm u. Th. Krüger, Phys. Ztschr. **20**, 1, 1919.

deren Geschwindigkeit kleiner als die Spannung für Ionisierung des H_2-Moleküls durch Elektronenstoß ist. Lenard selbst läßt die Möglichkeit dieser Lichterregung ohne Durchquerung zu und meint in Übereinstimmung mit mir: „Solche Rückkehr eines Elektrons ohne vorheriges vollständiges Entweichen aus dem Atomverbande scheint in verschiedenen Fällen (auch in Flammen) lichtemissionserregend zu wirken.“ Er schlägt für diese Art der Lichtemission (nach mir „Anlagerungsleuchten“) die Bezeichnung Erregung durch „Elektronenzupfung“ vor. Ein weiterer Fall, in welchem Kathodenstrahlen ohne Atomdurchquerung Lichtemission anregen, dürfte dann vorliegen, wenn es sich um die Anregung der Lichtemission von Seite der an der Atomoberfläche liegenden Valenzelektronen handelt, z. B. um die Lichtemission im sichtbaren oder ultravioletten Bandenspektrum des Jods oder Benzols.

Ein Fall, in welchem Lenard mit seiner Kritik wohl zu weit geht, sind seine Ausführungen gegen die Bezeichnung „Stoßionisierung“. Er wendet sich zunächst gegen die irrige Annahme, „daß die Leitfähigkeitserregung (durch Kathodenstrahlen) eine Nebenwirkung der Absorption der Kathodenstrahlen sei.“ Er fährt dann fort: „Man findet diese Annahme auch heute noch vor, und sie hängt wohl auch mit der nicht glücklichen Vorstellung von der Trägerbildung durch „Stoß“wirkung zusammen, wodurch derselbe „Zusammenstoß“ des Strahlelektrons mit einem Gasmolekül, welcher ersteres zum Stillstand (zur Absorption) bringe, letzteres spalte („ionisiere“)“. In einer Fußnote zu diesen Ausführungen erklärt Lenard die Bezeichnung „Stoßionisation“ für verfehlt. Da ich in Deutschland die Theorie der Stoßionisierung für die selbständigen Strömungen zuerst ausarbeitete und die meisten darauf bezüglichen Bezeichnungen zuerst gebrauchte, sei mir folgende Verteidigung gestattet. Es fiel mir von Anfang nicht ein, die Erscheinung der Stoßionisierung mit dem von Lenard gekennzeichneten Vorgang der Absorption eines einzelnen Kathodenstrahlelektrons in Zusammenhang zu bringen, schon aus dem Grunde nicht, weil mir damals dieser Vorgang noch unbekannt war. Auch damals schon rechnete ich mit der Möglichkeit, daß die Abtrennung eines Elektrons von einem Atom durch Stoß an die Durchquerung des Atoms durch einen schnellen Kathodenstrahl geknüpft sei. Und ich stimme Lenard durchaus bei, wenn er die Ionisierung durch schnelle Kathodenstrahlen als eine Durchquerungswirkung auffaßt. Gleichwohl halte ich heute noch die Bezeichnung Stoßionisierung für zweckmäßig gewählt und nicht für irreführend. Sie soll lediglich besagen, daß infolge des Zusammentreffens eines Strahlteilchens mit einem auf seinem Wege liegenden Gasmolekül an diesem die Trennung entgegengesetzter Ladungen in frei bewegliche Ionen eintritt. In diesem allgemeinen Sinn wurde und wird die von Lenard beanstandete Bezeichnung auf die Stoßionisierung durch Kathoden- und Kanalstrahlen angewandt. Weiteres über den Vorgang der Ionisierung, ob er wie in den meisten Fällen in der Abtrennung eines Elektrons bei einer Durchquerung oder bei einem oberflächlichen Eindringen der zusammenstoßenden Teilchen besteht oder nicht, soll mit der Bezeichnung Stoßionisierung nicht gesagt sein. Ich habe übrigens Bedenken, die Stoßionisierung durch Kathoden-

strahlen ausnahmslos als eine „Durchquerungswirkung“ aufzufassen; ob diese z. B. bei der kleinsten Strahlgeschwindigkeit vorliegt, bei welcher die Ionisierung eben beginnt, bedarf wohl noch näherer Untersuchung.

Wenn Lenard wie in dem vorstehenden Falle seine Ansicht und Kritik über Dinge und Meinungen mit etwas subjektiver Bestimmtheit vorträgt, so ist dies durchaus nicht zu tadeln. Im Gegenteil halte ich das Hervortreten der starken wissenschaftlichen Persönlichkeit Lenards in unserer Zeit der Armut an Charakter und Ursprünglichkeit für eine der wertvollsten Eigenschaften seines Buches. Es ist erfreulich, daß er offen und rücksichtslos Kritik an Ungehörigkeiten und Fehlern übt. So verurteilt er scharf mit Recht, daß die ersten Untersuchungen anderer Beobachter, welche seine Messungen wiederholen oder ergänzen wollten, oberflächlich und fehlerhaft waren und gegenüber seinen eigenen Messungen einen Rückschritt bedeuteten. Und mit herben Worten wendet er sich gegen den Unfug, auch wissenschaftlich minderwertige ausländische, insonderheit englische Bücher ins Deutsche zu übersetzen. Es ist sehr zu wünschen, daß seine Mahnungen in dieser Hinsicht beherzigt werden.

Für die Physiker braucht nicht gesagt zu werden, daß Lenard am meisten zur Abfassung des vorliegenden Buches berufen war. Wie ihnen ja bekannt ist, hat Lenard nicht nur die Bahn für die Erforschung der Kathodenstrahlen insbesondere ihres Verhältnisses zur Materie gebrochen, sondern er hat auch die meisten und wertvollsten Messungen über sie angestellt und veranlaßt. Der Inhalt des Buches stellt einen großen Teil seiner Lebensarbeit dar; je mehr man es kennen lernt, desto mehr muß man Lenards Werk bewundern. Es ist zu hoffen, daß es klärend in der Literatur wirken und die Forschung neu anregen wird. Stark.

Literatur der Elektronik.

I. Die Ionen in Gasen, Metallen und Elektrolyten.

1. Ionisierung und Elektrisierung in Gasen. (Lichtelektrischer Effekt.)

J. M. Brenade and **K. J. Compton,** Elasticity of impact of electrons with gas molecules. Phys. Rev. **11,** 184—202, 1918.

K. T. Compton and **J. M. Brenade,** The theory of ionization of collision. IV. Cases of elastic and partially elastic impact. Phys. Rev. **11,** 234 bis 240, 1918.

J. B. Derieux, Photoelectric effects of mercury droplets. Phys. Rev. **11,** 276—284, 1918.

H. Greinacher, Aus der Ionenlehre der Gase. Einige Demonstrationsversuche. Phys. Zeitschr. **19,** 188—195, 1918.

T. C. Hebb, The ionization potential of mercury vapor and the production of the complete spectrum of this element. Phys. Rev. **11,** 170—179, 1918.

J. B. Johnson, Total ionization by slow electrons. Phys. Rev. **10,** 609 bis 623, 1917.

Kia-Lok Yen, Mobility of ions in air, hydrogen and nitrogen. Phys. Rev. **11,** 248, 1918.

J. Kunz, A correction in the theory of ionization by collision. Phys Rev. **11,** 170—179, 1918.

M. v. Laue, Glühelektronen. Jahrb. d. Rad. u. El. **15,** 205—256, 1918.

M. v. Laue, Die Entropiekonstante der Glühelektronen. Jahrb. d. Rad. u. El. **15,** 257—270, 1918.

W. Matthies, Über die unipolare, eindimensionale elektrische Strömung in dichten Gasen. Verh. Naturf. Ges. Basel **28,** 462—499, 1917.

A. Pinkus, Sur l'ionisation des gaz pendant les réactions chimiques. Helv. Chim. Acta **1,** 141—145, 1918.

J. T. Tate and **P. D. Foote,** Resonance and ionization potentials for electrons in metallic vapours. Phil. Mag. **36,** 64—75, 1918.

2. Selbständige Strömung in Gasen (Spitzen-, Glimmstrom, Lichtbogen, Funke).

F. Beavilard de Lenaizan, Sur la résistance de l'étincelle électrique. C. R. **166**, 678—680, 1918.

G. Holst and **A. N. Koopmans,** On the sparking-potential of argon-nitrogen. Proc. Amsterdam **20**, 1025—1035, 1918.

A. Jachan, Quantitative Untersuchungen des Kathodenfalls der Glimmentladung beim Einfallen fremder Kathodenstrahlen. 40 S. Berlin 1916.

F. Reiche, Versuche über den Beginn der Glimmentladung in Luft. 25 S. Greifswald 1917.

O. Schaller, Glimmlichtlampe von geringem Gesamtwattverbrauch für Signal- und Kontrollzwecke. Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 131—132, 1918.

F. Schröter, Eine Neonbogenlampe für Gleichstrom. Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 132—137, 1918.

A. M. Tyndall and **N. S. Searle,** On the pressure effect in corona discharge. Phil. Mag. **35**, 261—269, 1918.

R. Wright, „Spark-lengths" in hydrocarbon gases and vapours. Journ. Chem. Soc. **113**, 79—80, 1918.

3. Elektrische Strahlen.

A. J. Dempster, A new method of positive ray analysis. Phys. Rev. **11**, 316—326, 1918.

E. Meyer u. **H. Schüler,** Über die Entstehung der Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **56**, 507—528, 1918.

J. Stark, Das Nordlichtspektrum, ein Spektrum positiver Strahlen. Ann. d. Phys. **54**, 598—614, 1917.

J. Stark, Die Geschwindigkeit der Nordlichtstrahlen. Die Naturwiss. **6**, 397—400, 1918.

M. Wolfke, Weitere Versuche über eine durchdringende Sekundärstrahlung der Kanalstrahlen. Phys. Ztschr. **19**, 205—208, 1918.

M. Wolfke, On a new secondary radiation of positive rays. Phil. Mag. **35**, 59—62, 1918.

4. Die Ionen in Metallen.

C. Benedicks, Über natürliches und synthetisches Meteoreisen und seine Elektrizitätsleitung. Int. Ztschr. f. Metallogr. **9**, 105—114, 1918.

C. Benedicks, Sur les fers météoriques naturels et synthétiques et leur conductibilité électrique. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **12**, Nr. 17, 11 S., 1917.

C. Benedicks, Ein für Thermoelektrizität und metallische Wärmeleitung fundamentaler Effekt. Ann. d. Phys. **55**, 1—80, 1918.

C. C. Bidwell, Electrical and thermal properties of iron oxide. Phys. Rev. **10**, 756—766, 1918.

G. Borelius, Prüfung der Thomsonschen Theorie der Thermoelektrizität

durch Messungen an Peltierwärme, Thermokraft und Thomsonwärme, die letzteren nach einer neuen Methode. Ann. d. Phys. **56**, 388—400, 1918.

C. R. Darling and **A. W. Grace,** On the thermoelectric properties of fused metals. Electrician **81**, 69, 1918.

E. Grüneisen, Über die Elektrizitätsleitung der Metalle bei tiefer Temperatur. Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 36—52, 1918.

E. Grüneisen, Die Beziehungen des elektrischen Leitvermögens zum periodischen System der Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 53—62, 1918.

E. Grüneisen, Widerstandsänderung einatomiger Metalle mit der Temperatur. Phys. Ztschr. **19**, 382—386, 1918.

E. Gumlich, Über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften, des spezifischen Widerstandes und der Dichte der Eisenlegierungen von der chemischen Zusammensetzung und der thermischen Behandlung. I. Mit mikrographischen Untersuchungen von P. Goerens. Wiss. Abh. d. Phys.-Tech. Reichsanstalt **4**, 267—420, 1918.

O. Hartleb, Quantitative Untersuchungen über den Thomsoneffekt an glühenden Drähten. 72 S. Diss. Gießen 1917.

Th. B. Hine, The electric conductivities of dilute sodium, potassium and lithium amalgams. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 882—895, 1917.

K. Lichtenecker, Über den Widerstand gewisser zusammengesetzter körperlicher Leiter. Phys. Ztschr. **19**, 374—382, 1918.

F. H. Loring, Magnetic susceptibility and electric resistivity. Chem. News **117**, 229—231, 1918.

T. Peczalski, Effect of hydrogen on the electrical resistivity of carbon. Phys. Rev. **11**, 363—371, 1918.

T. W. Richards and **H. W. Richter,** On the absence of thermal hysteresis in the copper-constantan thermoelement between 30° and 100° C. Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 231—235, 1917.

C. L. Swisher, The specific resistance and thermo-electric power of metallic calcium. Phys. Rev. **10**, 601—608, 1917.

P. Terpstra, Over het Peltier-effect in the thermoketens kopper-kwik en kwik-nikkel. 48 S. Groningen 1917.

Th. Wereide, Die Elektronentheorie der Metalle. Ann. d. Phys. **55**, 589 bis 607, 1918.

5. Ionisation in Elektrolyten.

R. Ambronn, Untersuchungen über die elektrische Leitfähigkeit des Bergkristalls. Nova Acta (Hallesche Akademie) **101**, 177—268, 1915.

R. Ambronn, Über die elektrische Leitfähigkeit von Natron-Kalk-Silikat-Gläsern. Phys. Ztschr. **19**, 401—405, 1918.

J. Ch. Ghosh, The abnormality of strong electrolytes. Part I. Electrical conductivity of aqueous salt solutions. Journ. chem. soc. **113**, 449 bis 458, 1918.

A. Hantzsch, Über ionogen gebundenen und ionisierten Wasserstoff; ein Beitrag zum Chemismus der elektrolytischen Dissoziation. Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 201—213, 1918.

S. R. Milner, The effect of interionic force in electrolytes. Phil. Mag. **35**, 214—220, 1918

S. R. Milner, The effect of interionic force in electrolytes. Part II. Ionic mobility and osmotic pressure. Phil. Mag. **35**, 352—364, 1918.

W. D. Treadwell, Zur Berechnung der Lage des Minimums der Leitfähigkeit bei der Neutralisation. Helv. Chim. Acta **1**, 97—110, 1918.

6. Elektromotorische Kraft in Elektrolyten.

A. H. W. Aten, On the passivity of chromium. (First communication.) Proc. Amsterdam **20**, 812—823, 1918.

G. Grube, In Gemeinschaft mit Herrn B. Dulk, Über das elektromotorische Verhalten des Sauerstoffs und seine anodische Entwicklung unterhalb des reversiblen Sauerstoffpotentials. Ztschr. f. Elektrochem. **24**, 237 bis 248, 1918.

K. F. Herzfeld, Zur Berechnung der elektrochemischen Normalpotentiale. Ann. d. Phys. **56**, 133—160, 1918.

K. A. Hofmann, Die Aktivierung von Kohlenoxyd an metallischem Kupfer und die Generatorgaskette, sowie die elektromororische Betätigung von Alkaliformiat. Chem. Ber. **51**, 1526—1537, 1918.

G. Tamman, Über die galvanischen Spannungen der Legierungen. Gött. Nachr. 1917, 345—372.

J. C. Thomlinson, Electro-chemical potential and the periodic law. Chem. News **117**, 176, 1918.

A. W. Warrington, A permanganate electric cell. Chem. News **117**, 97 bis 98, 1918

II. Optik der Elektronen.

7. Allgemeine Dynamik der Elektronen.

R. Bär, Bemerkung zu der Arbeit von Irene Parankiewicz: Größen und elektrische Ladungen von kleinen Schwefel-, Selen- und Quecksilberkugeln, bestimmt aus deren Fallgeschwindigkeit und Farbe. Phys. Ztschr. **19**, 373, 1918.

M. Born, Über die Maxwellsche Beziehung zwischen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante und über eine Methode zur Bestimmung der Ionenladung in Kristallen. Berl. Ber. 1918, 604—613.

M. Born, Die elektromagnetische Masse der Kristalle. Berl. Ber. 1918, 712—718.

M. Born, Elektronentheorie des natürlichen optischen Drehungsvermögens isotroper und anisotroper Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **55**, 177—240, 1918.

A. H. Compton, The size and shape of the electron. Phys. Rev. **11**, 330, 1918.

A. S. Eddington, Electric theories of matter and their astronomical consequences with special reference to the principle of relativity. Phil. Mag. **35**, 481—487, 1918.

P. S. Epstein, Anwendungen der Quantenlehre in der Theorie der Serienspektren. Die Naturwiss. **6**, 230—253, 1918.

A. Korn, Das mathematische Problem des gleichförmig bewegten Elektrons. Sitzber. Berl. Math. Ges. 1918, 3—8.
J. Kroo, Der erste und zweite Elektronenring der Atome. I. Teil. Phys. Ztschr. **19**, 307—311, 1918.
A. Landé, Über die natürliche optische Aktivität isotroper Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **56**, 225—260, 1918.
I. Parankiewicz, Der kritische Weg zur Feststellung der Existenz einer Atomistik der Elektrizität (erörtert an Ölkügelchen). Wien. Ber. **126**, 1249—1297, 1917.
F. Pauer, Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in einem Gase Bohrscher Moleküle. Ann. d. Phys. **56**, 261—320, 1918.
G. B. Pegram, Unipolar induction and electron theory. Phys. Rev. **10**, 591—600, 1917.
F. Reiche, Die Quantentheorie und ihre Entwicklung. Die Naturwiss. **6**, 213—230, 1918.
F. Reiche, Die Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung. Nachträgliche Bemerkungen. Die Naturwiss. **6**, 419, 1918.
F. Reiche u. **A. Smekal,** Zur Theorie der Röntgenspektren. Die Naturwiss. **6**, 304, 1918.
M. N. Saha, On the dynamics of the electron. Phil. Mag. **36**, 76—87, 1918.
Th. Wereide, Die Elektronentheorie der Metalle. Ann.d. Phys. **55**, 589 bis 607, 1918.
W. H. Westphal, Über das Atommodell von Niels Bohr. Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 81—85, 1918.

8. Dielektrizität und Magnetismus.

K. Beck, Das magnetische Verhalten von Eisenkristallen bei gewöhnlicher Temperatur. Naturforsch. Ges. Zürich **63**, 126—186, 1918.
C. Brauneck, Über die magnetischen Eigenschaften von Stoffen mit künstlicher Anisotropie. 56 S. Diss. Gießen 1918.
G. Cabrera, E. Moles et **M. Marquina,** La magnétochimie des sels de manganèse. Journ. chim. phys. **16**, 11—27, 1918.
G. Eger, Neuere Forschungen über die Eigenschaften der Metalle. Int. Ztschr. f. Metallogr. **9**, 115—152, 1918.
J. W. Gordon, Gravitation and magnetic attraction. Chem. News **117**, 107—108, 1918.
K. Großmann, Einige physikalische Eigenschaften des kolloiden Eisens. 64 S. Erlangen 1916.
E. Gumlich, Über die Abhängigkeit der magnetischen Eigenschaften, des spezifischen Widerstandes und der Dichte der Eisenlegierungen von der chemischen Zusammensetzung und der thermischen Behandlung. I. Mit mikrographischen Untersuchungen von P. Goerens. Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt **4**, 267—420, 1918.
R. Hadfield et **C. Chéneveau** et **C. Géneau,** Sur les propriétés magnétiques du manganèse et de quelques aciers spéciaux au manganèse, C. R. **166**, 390—392, 1918.

K. Honda and **J. Okubo,** On a molecular theory of ferromagnetic substances. Phys. Rev. **10,** 705—742, 1917.

R. Jaeger, Die Dielektrizitätskonstante fester Körper bei verschiedenen Wellenlängen. 74 S. Diss. Berlin 1917.

W. John, Untersuchungen über die Dielektrizitätskonstante von Mischungen fester Körper mit Luft. 54 S. Diss. Leipzig 1916; Ann. d. Phys. **55,** 299—336, 1916.

F. H. Loring, Magnetic susceptibility and electric resistivity. Chem. News **101,** 229—231, 1918.

G. B. Pegram, Unipolar induction and electron theory. Phys. Rev. **10,** 591—600, 1917.

E. Velander, Normalzustand und Polarisation im Ferromagnetikum. Arch. f. Elektrot. **9,** 409—437, 1918.

P. Weiss et **A. Piccard,** Le phénomène magnétocalorique. Arch. sc. phys. et nat. **45,** 326—335, 1918.

P. Weiss et **A. Piccard,** Sur un nouveau phénomène magnétocalorique. C. R. **166,** 352—354, 1918.

W. R. Wright, The magnetification of iron in the absence of hysteresis. Phys. Rev. **11,** 161—169, 1918.

9. Thermische Strahlung, Absorption und Dispersion fester und flüssiger Körper.

Y. Björnstahl, Untersuchungen über anisotrope Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **56,** 161—207, 1918.

G. W. Clough, The relationship between the optical rotatory powers and the relative configurations of optical active compounds. The influence of certain inorganic haloids on the optical rotatory powers of α-hydroxy-acids, α-amino-acids and their derivatives. Journ. chem. soc. **113,** 526 bis 554, 1918.

P. D. Foote u. **C. O. Fairchild,** Helligkeit und Temperatur des schwarzen Körpers. Elektrot. Ztschr. **39,** 149—150, 1918.

R. C. Gibbs, H. E. Howe and **E. P. T. Tyndall,** Note on the absorption of tetrachlorophenol-phthaleïn. Phys. Rev. **10,** 779—781, 1917.

F. Henning, Notiz zur Berechnung der Strahlungskonstanten c_2 und σ. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 88—93, 1918.

G. Holst and **J. Scharp de Visser,** The brightness of the black body and the mechanical equivalent of light. Proc. Amsterdam **20,** 1036—1042, 1918.

H. E. Howe and **K. S. Gibson,** The ultra-violet and visible absorption spectra of phenolphthalein, phenolsulphonphthalein and some halogen derivatives. Phys. Rev. **10,** 767—778, 1917.

H. Jeffreys, On Wood's criticism of Wien's distribution law. Phil. Mag. **35,** 410—412, 1918.

F. Kehrmann u. **M. Sandoz,** Über die Absorptionsspektra der einfachsten Triphenylmethan-Farbstoffe. (Über Chinonimid-Farbstoffe. X.) Chem. Ber. **51,** 915—922, 1918.

F. Kehrmann u. **M. Sandoz,** Über Absorptionsspektren einiger Aminoderivate des Naphthophenazoxoniums. (Über Chinonimid-Farbstoffe. XI.) Chem. Ber. **51,** 923—928, 1918.

A. Landé, Über die natürliche optische Aktivität isotroper Flüssigkeiten. Ann. d. Phys. **56,** 225—260, 1918.

Th. Liebisch, Über Kristalle mit optischem Drehungsvermögen. Berl. Ber. 1918, 821—838.

J. Lifschitz, Zur Optik disperser Systeme. I. Kolloid-Ztschr. **22,** 53—57, 1918.

J. Lifschitz, Contribution à l'analyse des spectres des quinones. Arch. sc. phys. et nat. **45,** 393—394, 1918.

J. B. Nathanson, The optical properties of rubidium. Phys. Rev. **11,** 227 bis 233, 333—334, 1918.

H. Rupe, Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch-aktiver Substanzen. IX. L. Silberstrom, Die Absorptionsspektren einiger Verbindungen mit „relativ anomaler" Rotationsdispersion. Lieb. Ann. **414,** 99—111, 1917. — S. Wild, Optisch-aktive Ketone und Diketone. Lieb. Ann. **414,** 111—125, 1917.

K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution der Nitrate. (Experimentell bearbeitet mit Abdul Hafir.) Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 193—217, 1918.

F. C. Wood, A criticism of Wien's distribution law. Phil. Mag. **35,** 100 bis 203, 1918.

C. Schaefer u. **M. Schubert,** Ultrarote Eigenfrequenzen der Nitrate. Ann. d. Phys. **55,** 577- 588, 1918.

R. C. Tolman, A general theory of energy partition with applications to quantum theory. Phys. Rev. **11,** 261—275, 1918.

W. Tupizina, Untersuchungen über die optische Aktivität von Kobaltverbindungen. 51 S. Zürich 1915.

G. Wiegner, Über das Brechungsvermögen und die spezifische Refraktion von Dispersoiden. Kolloid-Ztschr. **20,** 7—19, 1917.

W. Wien, Die Entwicklung von Max Plancks Strahlungstheorie. Die Naturwiss. **6,** 203—206, 1918.

10. Lumineszenz fester und flüssiger Körper.

E. L. Nichols and **H. L. Howes,** On the unpolarized fluorescence and absorption of four double chlorides of uranyl. Phys. Rev. **11,** 285—310 1918.

E. L. Nichols and **H. L. Howes,** Note on a phosphorescent calcite. Phys. Rev. **11,** 327, 1918.

11. Emission, Absorption und Dispersion der Gase.

M. Belke, Das Bogenspektrum des Wolframs nach i. A. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 132—142, 1917; 145—168, 1918.

A. L. Bernoulli, Grundzüge einer elektrodynamischen Theorie der Serienspektren. Verh. Naturf. Ges. Basel **28,** 533—543, 1917.

S. Deichsel, Das Absorptionsspektrum der dampfförmigen Sapetersäure. Optische Studien über Vanadiumverbindungen. 55 S. Leipzig 1917.

J. M. Eder, Das Bogenspektrum des Europiums und eines bisher unbekannten, zwischen dem Europium und Samarium liegenden Elementes, des Eurosamariums. Wien. Ber. **126,** 473—531, 1917.

P. S. Epstein, Anwendungen der Quantenlehre in der Theorie der Serienspektren. Die Naturwiss. **6,** 230—253, 1918.

A. Fowler and **C. C. L. Gregory,** The ultra-violet band of ammonia and its occurrence in the solar spectrum. Proc. Roy. Soc. London **94,** 470—481, 1918.

A. de Gramont, Sur les raies ultimes et de grande sensibilité du colombium et du zirconium. C. R. **166,** 365—368, 1918.

A. de Gramont, Sur la recherche spectrale du bore. C. R. **166,** 477—480, 1918.

O. Hardtke, Über die Bedingungen für die Emission der Spektren des Stickstoffs. Ann. d. Phys. **56,** 363—382, 1918.

O. Hardtke, Ionisierung verschiedener Elemente und Auftreten ihrer Lichtemission in der positiven Säule. Ann. d. Phys. **56,** 383—387, 1918.

L. Hamburger, Über Lichtemission von Gasen und Gasgemischen bei elektrischen Entladungen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **18,** 1—44, 1918.

L. Hamburger, On the light emission of gases and mixtures of gases by electric discharges. Proc. Amsterdam **20,** 1025—1035, 1918.

T. C. Hebb, The ionization potential of mercury vapor and the production of the complete spectrum of this element. Phys. Rev. **11,** 170—179, 1918.

G. Hettner, Über das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes. Ann. d. Phys. **55,** 476—496, 1918.

G. Hettner, Über das Rotationsspektrum der Gase, insbesondere des Wasserdampfes. Ann. d. Phys. **55,** 545—560, 1918.

T. Heurlinger, Über die Störungen in den Linienserien der Bandenspektren. Phys. Ztschr. **19,** 316—318, 1918.

J. Holtsmark, Über den Intensitätsverlauf in Serienspektren bei der Erregung mit Kathodenstrahlen. Ann. d. Phys. **55,** 245—298, 1918.

H. Josewski, Das Bogenspektrum des Tantals nach i. A. 24 S. Diss. Bonn 1917.

St. Loria u. **J. Patkowski,** Untersuchungen über die Dispersion des Lichtes in Gasen. III. Ammoniak. Krak. Anz. 1918, 494—508.

K. W. Meißner, Untersuchungen und Wellenlängenbestimmungen im roten und infraroten Spektralbezirk. 38 S. Tübingen 1916.

P. W. Merril, Wave-lengths of helium lines. Astrophys. Journ. **46,** 357, 1917; Nature **100,** 474, 1918.

M. Puhlmann, Messungen im Molybdänspektrum nach internationalen Normalen. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 97—131, 1917.

J. Stark, Das Nordlichtspektrum, ein Spektrum positiver Strahlen. Ann. d. Phys. **54,** 598—614, 1917.

J. T. Tate and **P. T. Foote,** Resonance and ionization potentials for electrons in metallic vapours. Phil. Mag. **36,** 64—75, 1918.

R. W. Wood, Resonance spectra of iodine. Phil. Mag. **35,** 236—252, 1918.

R. W. Wood and **M. Kimura,** The series law of resonance spectra. Phil. Mag. **35,** 252—261, 1918.

12. Die Strahlung im elektrischen und magnetischen Feld.

C. Bergholm, Elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten. Ann. d. Phys **54,** 511—518, 1917.

C. Bergholm, Langevins teori för elektrick dubbelbrytning tillämpad på binära vätskeblandningar. Arkiv för Mat., Astron. och Fysik **12,** Nr. 3, 12 S. 1917.

G. Liebert, Der Effekt des elektrischen Feldes auf ultraviolette Linien des Heliums. Ann. d. Phys. **56,** 589—609, 1918.

G. Liebert, Eine neue Heliumserie unter der Wirkung des elektrischen Feldes. Ann. d. Phys. **56,** 610—616, 1918.

B. Martin, Der magnetoptische Kerreffekt bei ferromagnetischen Verbindungen. Ann. d. Phys. **55,** 561—596, 1918.

F. Pauer, Magnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in einem Gase Bohrscher Moleküle. Ann. d. Phys. **56,** 261—320, 1918.

J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VIII. Neue im elektrischen Feld erscheinende Hauptserien des Heliums. Ann. d. Phys. **56,** 577—588, 1918.

J. Stark, O. Hardtke u. **G. Liebert,** Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. VII. Die Fowlersche Heliumserie. Ann. d. Phys. **56,** 569—576, 1918.

13. Röntgenstrahlen, γ-Strahlen.

F. C. Blake and **W. Duane,** The value of „h" as determined by means of X-rays. Phys. Rev. **10,** 624—637, 1917.

F. C. Blake and **W. Duane,** The critical absorption of some of the chemical elements for high frequency X-rays. Phys. Rev. **10,** 697—704, 1917.

E. Dershem, A mono-wave-length X-ray concentrator. Phys. Rev. **11,** 244, 1918.

E. Dershem, Wave-lengths of the tungsten X-ray spectrum. Phys. Rev. **11,** 244, 1918.

A. Einstein, Lassen sich Brechungsexponenten für Röntgenstrahlen experimentell ermitteln? Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 86—87, 1918.

P. P. Ewald, Zur Begründung der Kristalloptik. Teil III. Die Kristalloptik der Röntgenstrahlen. Ann. d. Phys. **54,** 519—556, **55,** 597, 1917.

H. Faxén, Die bei Interferenz von Röntgenstrahlen durch die Wärmebewegung entstehende zerstreute Strahlung. Ann. d. Phys. **54,** 615—620, 1917.

R. Glocker, Über die Berechnung der sekundären Röntgenstrahlung einer Platte. Phys. Ztschr. **19,** 249—257, 1918.

R. Glocker, Über Absorption und Streuung der Röntgenstrahlen. Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **25,** 421—436, 470—486, 1918.

A. W. Hull, A new method of X-ray analysis. Phys. Rev. **10,** 661—696, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Die Absorption der γ-Strahlen von Radium. Wien. Ber. **126,** 441—472, 683—704, 887—913, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Über die harte Sekundärstrahlung der γ-Strahlen von Radium. Wien. Ber. **126,** 705—720, 1917.

K. W. F. Kohlrausch, Über die Wellenlänge der harten γ-Strahlung von Radium. Phys. Ztschr. **19,** 345—349, 1918.

M. Lang, Untersuchungen über die Absorption harter Röntgenstrahlen in Gasen. 86 S. Frankfurt 1917.

M. v. Laue, Röntgenstrahlinterferenz und Mischkristalle. Ann. d. Phys. **56,** 497—506, 1918.

J. E. Lilienfeld, Untersuchnngen über das kontinuierliche Röntgenspektrum. (Die Unabhängigkeit vom Antikathodenmetall.) Phys. Ztschr. **19,** 263—269, 1918.

J. E. Lilienfeld u. **H. Seemann,** Photographische Aufnahmen des *Pt*- und *Ir-K*-Spektrums. Phys. Ztschr. **19,** 269—271, 1918.

H. A. Lorentz, Röntgen-stralen en structur van kristallen. Arch. Mus. Teylor **3,** 180—255, 1917.

F. Mayer, Über die Auslösung der Wellenstrahlung durch Kathodenstrahlen in Gasen. 34 S. Heidelberg 1917.

A. Muller, Recherches sur la limite du spectre continu des rayons *X* et la loi des quanta. Arch. sc. phys. et nat. **46,** 63—73, 1918.

E. A. Owen, The absorption of the radiation emitted by a palladium anticathode in rhodium, palladium and silver. Proc. Roy. Soc. London **94,** 339—352, 1918.

F. Reiche u. **A. Smekal,** Zur Theorie der Röntgenspektren. Die Naturwiss. **6,** 304, 1918.

O. Richardson, The photoelectric action of *X*-rays. Proc. Roy. Soc. London **94,** 269—280, 1918.

A. Sommerfeld, Über Röntgenspektren. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 101, 1918.

A. Sommerfeld, Atombau und Röntgenspektren. I. Teil. Phys. Ztschr. **19,** 297—307, 1918.

H. S. Uhler and **C. D. Cooksey,** The *K*-series of the *X*-ray spectrum of gallium. Phys. Rev. **10,** 645—662, 1917.

C. T. Ulrey, An experimental investigation of the energy in the continuous *X*-ray spectra of certain elements. Phys. Rev. **11,** 401—410, 1918.

W. Voigt, Die Resultate der geometrischen Strukturtheorien und die Ergebnisse der Analyse durch Röntgenstrahlen. Phys. Ztschr. **19,** 237—247, 331—343, 1918.

III. Chemische Elektronik.

14. Atom- und Valenzlehre.

H. St. Allen, Molecular frequency and molecular number. Phil. Mag. **35,** 338—349, 1918.

H. St. Allen, Molecular frequency and molecular number. Part. III. Inorganic compounds. Lindemann's formula. Phil. Mag. **35,** 445—460, 1918.

M. Born, A. Landé, Die Abstände der Atome im Molekül und im Kristall. Die Naturwiss. **6,** 496, 1918.

G. Ciamician e M. Padoa, Considérations sur la nature de l'affinité chimique et de la valence des atomes. Journ. chim. phys. **16,** 97—106, 1918.

G. W. Clough, The relationship between the optical rotatory powers and the relative configurations of optically active compounds. The influence of certain inorganic haloids on the optical rotatory powers of α-hydroxy-acids, α-amino-acids and their derivatives. Journ. chem. soc. **113,** 526—554, 1918.

R. G. Durrant, A note on the numerical relation of atomic weights to atomic numbers. Journ. Amer. Chem. Soc. **39,** 621—626, 1917.

K. Fajans, Über das Thoriumblei. Sitzber. Heidelb. Akad. 1918, 3. Abh., 28 S.

K. Fajans, Zur Kenntnis und Auffassung isotoper Bleiarten. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 163—169, 1918.

K. Fehrle, Über den Zusammenhang zwischen den Atomgewichten der chemischen Elemente, dem spezifischen Gewicht und der Wärmetönung. Phys. Ztschr. **19,** 281—286, 1918.

R. Groß, Sammelkristallisation in Beziehung zum Atomfeld der Kristalle. Jahrb. d. Rad. u. El. **15,** 270—292, 1918.

E. Grüneisen, Die Beziehungen des elektrischen Leitvermögens zum periodischen System der Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **20,** 53—62, 1918.

A. Hantzsch, Über ionogen gebundenen und ionisierten Wasserstoff; ein Beitrag zum Chemismus der elektrischen Dissoziation. Ztschr. f. Elekrochem. **24,** 201—213, 1918.

W. D. Harkins, The evolution of the elements and the stability of complex atoms. Journ. Amer. Chem. Soc. **39,** 856—879, 1917.

F. Kehrmann et **M. Sandoz,** Détermination des formules de constitution des matières colorantes par examen et discussion des formes de leurs spectres d'absorption. Helv. Chim. Acta **1,** 270—277, 1918.

E. Kohlweiler, Periode, Atommasse und elektrische Ladung der Radioelemente. Ztschr. f. phys. Chem. **92,** 685—916, 1918.

E. Kohlweiler, Der Atombau auf Grund des Atomzerfalls und seine Beziehung zur chemischen Bindung, zur chemischen Wertigkeit und zum elektrochemischen Charakter der Elemente. Ztschr. f. phys. Chem. **93,** 1—42, 1918.

St. Meyer, Periodische Systeme der Elemente. Phys. Ztschr. **19,** 178—179, 1918.

W. A. Noyes, A kinetic hypothesis to explain the function of electrons in the chemical combination of atoms. Journ. Amer. Chem. Soc. **39,** 879—882, 1917.

F. Paneth, Elementtabelle und Atomtabelle. Ztschr. f. phys. Chem. **92,** 677—684, 1918.

F. Paneth, Über den Begriff des chemischen Elements. (Bemerkungen zu der gleichnamigen Arbeit von R. Wegscheider.) Ztschr. f. phys. Chem. **93,** 86—88, 1918.

H. St. Redgrove, Further remarks on the energy theory of matter. Chem. News **117,** 145—146, 1918.

H. Remy, Zur Begriffsbestimmung des chemischen Elementes. Die Naturwiss. **6,** 525—530, 1918.

Th. W. Richards and **N. F. Hall,** Attempt to separate the isotopic forms of lead by fractional crystallization. Journ. Amer. Chem. Soc. **39,** 531—541, 1917.

K. Schaefer, Optische Untersuchungen über die Konstitution der Nitrate. (Experimentell bearbeitet mit Abdul Hafir.) Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 193—217, 1918.

K. Scheringa, Die Hypothese von Prout und das periodische System. II. Chem. Weekblad **15,** 221, 1918.

C. Schmidt, Periodisches System und Genesis der Elemente. Ztschr. f. anorg. Chem. **103,** 79—118, 1918.

F. Soddy, The complexity of the chemical elements. Chem. News **117,** 147—149, 158—160, 169—172, 1917.

A. Sommerfeld, Atombau und Röntgenspektren. I. Teil. Phys. Ztschr. **19,** 307—311, 1918.

Th. Steel, The co-existence of matter and energy. Chem. News **117,** 226, 1918.

J. C. Thomlinson, Electro-chemical potential and the periodic law. Chem. News **117,** 176, 1918.

L. Vegard, The X-ray spectra and the constitution of the atom. Phil. Mag. **35,** 293—326, 1918.

E. B. Vliet, The energy theory of matter. Chem. News **117,** 118—119, 1918.

R. Vogel, Über die Beziehungen der seltenen Erden zum periodischen System. Ztschr. f. anorgan. Chem. **102,** 177—200 1918.

R. Wegscheider, Über den Begriff der chemischen Elemente. Ztschr. f. phys. Chem. **92,** 741—749, 1918.

F. Wenzel, Die Valenzen des Stickstoffs. Monatsh. f. Chem. **38,** 267—293, 1917.

H. Zanstra, Der Atombegriff. Chem. Weekblad **15,** 209—220, 1918.

15. Chemische Wirkungen der Gasionen und elektrischen Strahlen.

L. Hamburger, Beiträge zur Kenntnis von elektrochemischen Gasreaktionen, an denen Stickstoff teilnimmt, und damit zusammenhängende spektrale Erscheinungen. Chem. Weekblad **15,** 931—942, 1917.

A. Kailan, Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform. Wien. Ber. **126,** 741—756, 1917.

R. J. Strutt, Recent studies on active nitrogen. Journ. Chem. Soc. **113,** 200—209, 1918.

16. Chemische Wirkungen der Ionen in Elektrolyten.

H. Arnold, Über ein bei der Elektrolyse von Cerchlorid entstehendes Ceroxychlorid. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 137—138, 1918.

F. Fichter u. **J. Müller,** Das Verhalten von Phosphoraten an der Anode. Helv. Chim. Acta **1,** 297—305, 1918.

F. Richter u. E. Krummenacher, Das Wesen der elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese von Hermann Kolbe. Helv. Chim. Acta **1,** 146—166, 1918.

C. Schall, Über anodische Esterbildung (neben Nitrobenzol und *o*-Nitrophenol) bei den Mononitrobenzoesäuren. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 154—157, 1918.

L. Wöhler, Über die Schmelzelektrolyse von Natrium- und Kaliumamid. (Gemeinsam mit Fr. Stang-Lund.) Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 261—270, 1918.

K. Wolf, Das elektrochemische Verhalten des Molybdäns und einiger Molybdänverbindungen. 38 S. Diss. Aachen 1917.

17. Chemische Wirkungen des Lichtes.

E. Bamberger, Photochemische Bildungsweise des *o*-Nitroso-Benzaldehyds (XXI. Mitteilung über Anthranil.) Chem. Ber. **51,** 606—612, 1918.

E. Baur, Photolyse und Elektrolyse. Helv. Chim. Acta **1,** 186—201, 1918.

E. Baur, Über die Photolyse der Uranylsalze. Schweiz. Chem.-Ztg. **2,** 40—41, 1918.

D. Berthelot, Rôle de la lumière ultra-violette dans les réactions chimiques. Journ. de phys. **7,** 10—36, 1917.

J. M. Eder, Lichtempfindliche Bestandteile der Braunkohle. Wien. Ber. **127,** 3—6, 1918.

J. M. Eder, Der Einfluß der Vorbelichtung auf die Wiedergabe schwacher Lichteindrücke auf der photographischen Platte. Ztschr. f. wiss. Photogr. **16,** 219—224, 1917.

E. Hatt, Über die Photolyse des Uranylformiats. 54 S. Zürich 1917.

P. S. Helmick, The variation in the blackening of a photographic plate with time of exposure, total energy remaining constant. Phys. Rev. **11,** 372—375, 1918.

A. v. Hübl, Die Bestimmung der Farbenempfindlichkeit photographischer Platten. Photogr. Korresp. **55,** 40—47, 1918.

A. W. K. de Jong, Action of solar light on cumarin. Proc. Amsterdam **20,** 875—876, 1918.

A. Kailan, Der Einfluß der durchdringenden Strahlen auf Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff nebst Notiz über die Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Chloroform. Wien. Ber. **126,** 741—756, 1917.

R. E. Liesegang, Die minimalen photographisch noch wiedergebbaren Helligkeitskontraste. Ztschr. f. wiss. Photogr. **117,** 142—144, 1917.

R. Lorenz, Kolloidchemie und Photographie. Kolloid-Ztschr. **22,** 103, 1918.

Lüppo-Cramer, Neue Untersuchungen zur Theorie der photographischen Vorgänge. Photogr. Korresp. **55,** 48—50, 79—84, 1918.

F. Schanz, Die photochemischen Vorgänge in der Photographie. Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 261—263, 1918.

K. Schaum, Über den Mechanismus des Assimilationsvorganges. Chem. Ber. **51,** 1372—1375, 1918.

E. Schloemann, Fortschritte in der wissenschaftlichen Photographie. (Schluß.) Ztschr. f. wiss. Photogr. **17,** 241—260, 1918.

T. Swensson, On changes of potential in an oxidizing agent by ultraviolet light. Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **6,** Nr. 12, 32 S., 1917.

A. Ursprung, Über das Vorhandensein einer photochemischen Extinktion beim Assimilationsprozeß. Ber. d. D. Bot. Ges. **36,** 122—135, 1918.
E. Warburg, Über den Energieumsatz bei photochemischen Vorgängen in Gasen. VII. Photolyse des Jodwasserstoffs. Berl. Ber. 1918, 300—317.
F. Weigert, Über Lichtwirkungen in Kristallen. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 222—227, 1918.

IV. Radioaktivität.

18. Allgemeines über Radioaktivität.

R. W. Lawson, Das Alter der Thoriummineralien. Wien. Ber. **126,** 721—739, 1918.
H. Zwaardemaker, A contribution regarding the shifting of radioactive aquilibria under the influence of fluorescein. Proc. Amsterdam **20,** 768—772, 1918.

19. Physikalische und chemische Eigenschaften radioaktiver Stoffe.

R. Cable and **H. Schlundt,** Extraction of radium from American pitchblende ores by chlorination. Chem. News **117,** 244—246, 1918.
K. Fajans, Über das Thoriumblei. Ber. Heidelb. Akad. 1918, 2. Abh., 28 S.
K. Fajans, Zur Kenntnis und Auffassung isotoper Bleiarten. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 163—169, 1918.
O. Hahn u. **L. Meitner,** Die Muttersubstauz des Actiniums, ein neues radioaktives Element von langer Lebensdauer. Phys. Ztschr. **19,** 208—218, 1918.
H. Lachs, Über den kolloiden Zustand der radioaktiven Stoffe. Kolloid-Ztschr. **21,** 165—176, 1917.
L. Meitner, Über das Protaktinium. Die Naturwiss. **6,** 324—326, 1918.
L. Meitner, Die Lebensdauer von Radiothor, Mesothor und Thorium. Phys. Ztschr. **19,** 257—263, 1918.
L. Meitner, Die Muttersubstanz des Actiniums, ein neues radioaktives Element von langer Lebensdauer. Ztschr. f. Elektrochem. **24,** 169—173, 918.
R. Schmid, Bestimmung der Halbierungszeit von Thorium- und Actiniumemanation. Wien. Ber. **126,** 1065—1079, 1917.
F. Soddy and **J. A. Cranston,** The parent of actinium. Proc. Roy. Soc. London **94,** 384—404, 1918.

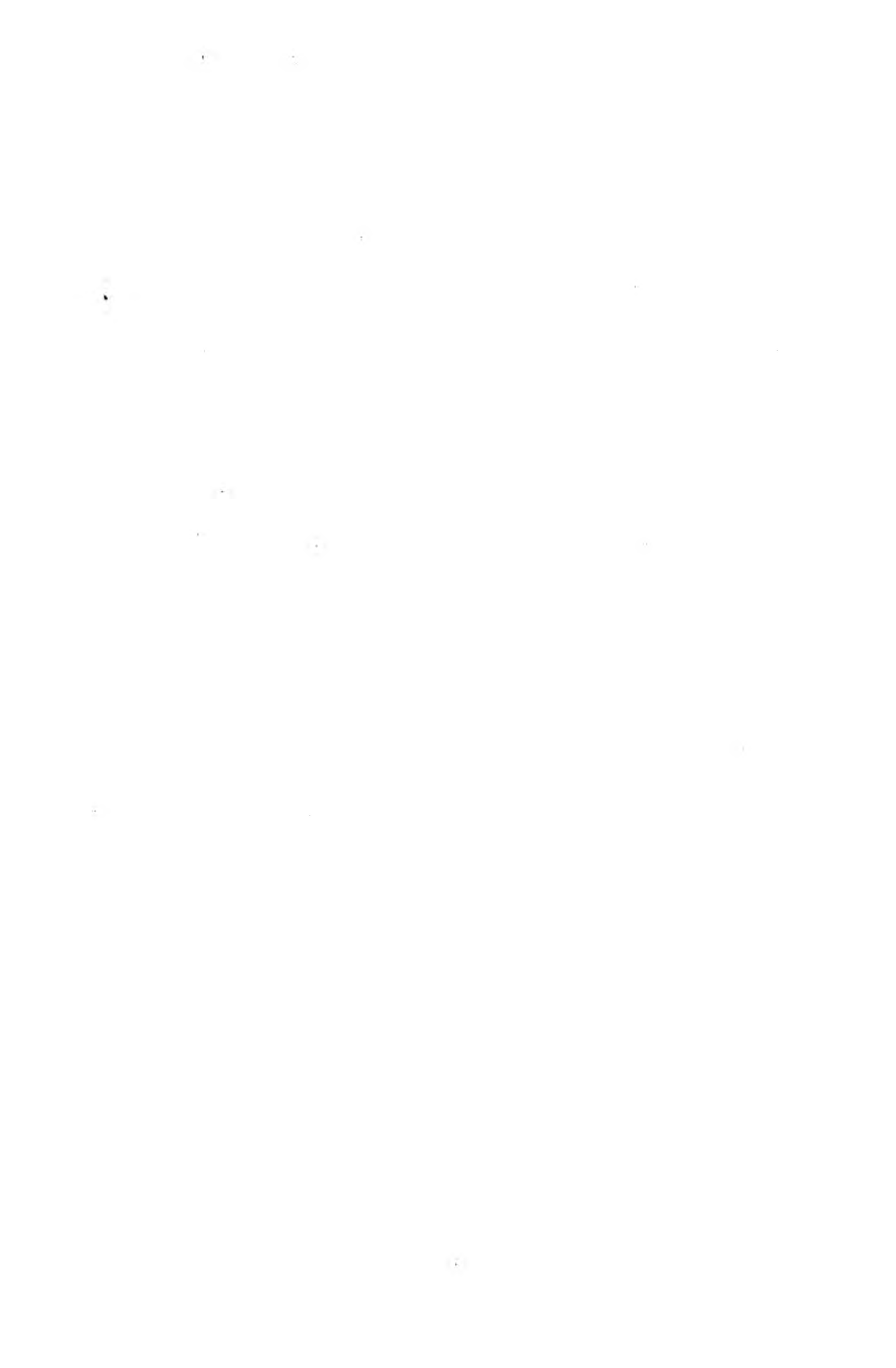
20. Vorkommen radioaktiver Stoffe.

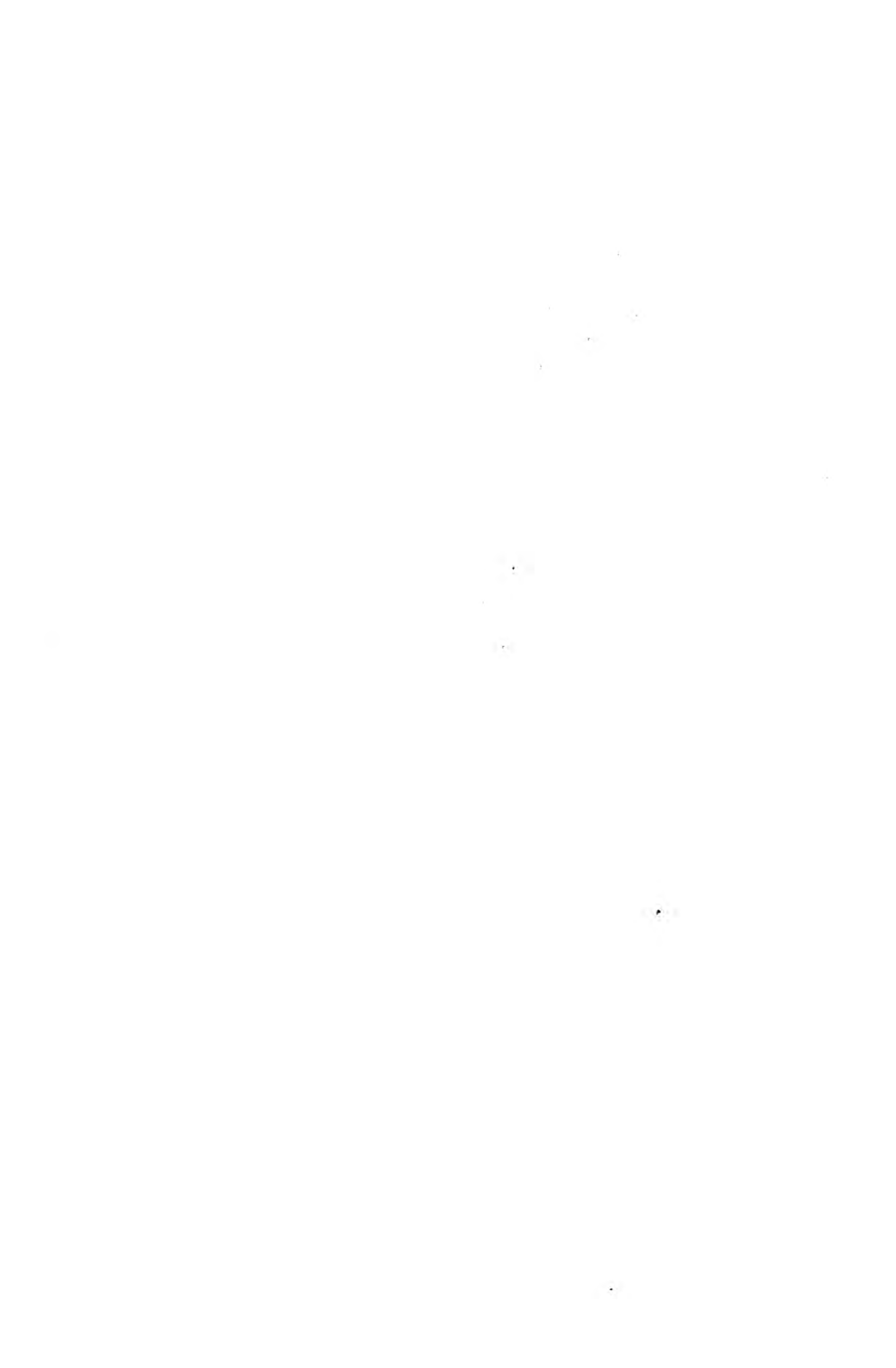
H. Perret et **A. Jaquerod,** Recherches sur la radioactivité des eaux neuchateloises et seelandaises. Arch. sc. phys. et nat. **45,** 277-297, 336—348, 418—437, 1918.
W. F. Smeeth and **H. E. Watson,** The radioactivity of archaean rocks from the Mysore state, South India. Phil. Mag. **35,** 206—214, 1918.

Autoren- und Sachregister.

(O. = Originalabhandlung, B. = Bericht, R. = Besprechung.)

Druck von August Pries in Leipzig.






Princeton University Library
32101 049863556

